N° d'ordre: 125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

R. SPECKLIN

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse
Ingénieur-Chimiste de l'Université de Wurzburg

1re THÈSE - Contribution à l'étude des colorants azoïques dérivés des o-aminothiophénols. Sels métalliques complexes.

2e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 20 Juin 1949 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE Président

R. PÂRIS, J. COLONGE } Examinateurs

N° d'ordre : 125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

R. SPECKLIN

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse
Ingénieur-Chimiste de l'Université de Wurzburg

1re THÈSE — Contribution à l'étude des colorants azoïques dérivés des o-aminothiophénols. Sels métalliques complexes.

2e THÈSE — Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 20 Juin 1949 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE — Président

R. PÂRIS, J. COLONGE — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I.

Assesseur

M. EYRAUD, Off. I., Calcul différentiel et intégral.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I., +, Méd. Résistance.

Professeurs honoraires

MM. VERGIOT, C. Lég. d'honneur, Off. I.
DULAC, Lég. d'honneur, Off. I.
VANEY, Lég. d'honneur, Off. I., +.
MEUNIER L. O. Lég. d'honneur, Off. I.
SIRE, Lég. d'honneur, Off. I., +.
FROMAGEOT, Off. I.
TRAVERS, Lég. d'honneur, Off. I.
LOCQUIN, Lég. d'honneur, Off. I.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I., +, Méd. Résistance, Minéralogie.
DOUIN, Lég. d'honneur, Croix de guerre, Off. I., Botanique.
DEJARDIN, Lég. d'honneur, Off. I., Physique.
SOLLAUD, Off. I., Zoologie.
THIBAUD, Off. I., Physique expérimentale.
EYRAUD, Off. I., Calcul différentiel et intégral.
THORAL, Off. A., Géologie.
DOEUVRE, Off. I., Chimie organique.
PRETTRE, Chimie minérale.
KUHNER, Botanique.
COURTY, Chimie Physique.
CORDIER, Lég. d'honneur, Off. I., Chev. Mérite agricole, +, Physiologie.
MALÉCOT, Mécanique rationnelle.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Off. I., Chimie physique.
DE LAMBERGUE, Zoologie.
BERNARD, Physique.

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER P., Chimie Biologique.
GILLES, Botanique.
MOUSSA, Physique.
BENARD, Chimie.
VIRET, Off. I., Géologie.
CHÂTELET, Mathématiques.
COLONGE, Off. A, Chimie générale.
Mme CHAIX, Chimie biologique.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.
STRIFFLING, Météorologie.
PELLETIER, Géologie.
Mme FIASSON, Zoologie.
MM. VAUTIER, Zoologie.
JANIN, Physique.
GARRIGUES, Botanique.
LESBRES, Chimie.
MESNARD, Physique.
MENZER, Chimie biologique.
PENNANEAC'H, Mathématiques.
GAUTHIER J., Chimie
MAZENOT, Géologie
MURET, Botanique.
FIASSON, Zoologie.

Secrétaire

M. ROUX, Off. I.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0076

A MES CHERS PARENTS

A MA FEMME

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE, sous la direction de Monsieur le Professeur MEYBECK.

Que mon Maître veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses conseils éclairés et pour toute la sollicitude qu'il m'a témoignée au cours de mes recherches.

Ma gratitude va aussi à Monsieur le Professeur LICHTENBERGER, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE, pour la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Mes remerciements s'adressent également à mes anciens Professeurs pour leur précieux enseignement.

Je remercie MM. PRETTRE, COLONGE et PÂRIS, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de LYON, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner mes travaux.

Je me fais un devoir d'adresser mes remerciements à la Société Anonyme de Matières Colorantes et Produits Chimiques "FRANCOLOR", et tout spécialement à Messieurs CLAUDIN et LABBE Directeurs de l'Usine de St-Clair-du-Rhône, dont la bienveillance et le soutien matériel ont facilité l'exécution d'une partie de ce travail.

Nous remercions également l'Administration Française de l'I.G. FARBEN à Ludwigshafen pour les facilités qui nous ont été accordées tant au point de vue de la documentation que pour l'analyse de certains produits.

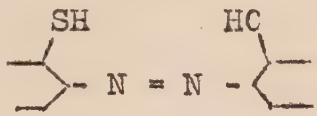
CONTRIBUTION A L'ETUDE

DES COLORANTS AZOÏQUES DERIVES DES o-AMINOTHIOPHENOLS.

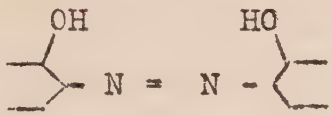
SELS METALLIQUES COMPLEXES.

INTRODUCTION.

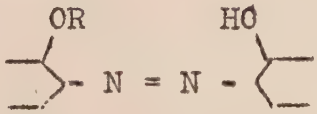
Dans le présent travail nous nous sommes proposé de préparer des sels métalliques complexes (+) des colorants o-mercapto o'-hydroxyazoïques de formule générale :



comparativement à ce qui a été fait pour les colorants o-o'-dihydroxyazoïques. Rappelons que les complexes de ces derniers s'obtiennent par action d'un sel métallique (++) (chrome, cuivre, cobalt, nickel, etc...) dans certaines conditions sur les colorants



ou sur leurs dérivés:



R = alcoyle, aralcoyle, acyle, arylsulfonyle..

(+) On rencontre aussi fréquemment dans la littérature (en particulier dans les brevets) le terme de "complexes métallifères". Nous utiliserons également au cours de notre exposé, cette expression qui est d'un emploi souvent commode, bien qu'elle ne soit pas conforme aux règles de la Nomenclature.

(++) L'action d'un sel métallique sur un colorant est généralement désignée par le terme courant de "métallisation" (dans chaque cas particulier: chromage, cuivrage, etc...)

Dans ces derniers cas, la fonction -OR est hydrolysée au cours de la réaction et on obtient les mêmes complexes que par la voie directe. Ces produits sont utilisés comme colorants acides pour laine.

Les possibilités de préparer des colorants possédant en ortho de la liaison azoïque un groupe -SH sont beaucoup plus limitées. Ainsi, la diazotation des o-aminothiophénols conduit à des diazosulfures qui ne réagissent pas avec des termes copulants. Par ailleurs, les méthodes indirectes mentionnées ci-dessus, échouent lorsque l'on met en oeuvre les thiodérivés correspondants. Ainsi les éthers alcoylés des o-aminothiophénols se diazotent aisément et copulent, mais il nous est apparu que la saponification du groupe S-alcoyle est extrêmement difficile à réaliser, et nous n'avons pas réussi dans cette voie. Les éthers aralcoylés de ces bases sont saponifiés au cours de la diazotation et on isole les diazosulfures correspondants. En outre, la préparation d'un dérivé S-acylé des o-aminothiophénols se heurte aux difficultés suivantes : les chlorures d'acides réagissent avec ces bases pour donner des dérivés du benzothiazol, et, d'autre part, nous n'avons pas réussi à acétyler la fonction sulfhydryle des o-nitrothiophénols.

Nous avons alors cherché à bloquer le groupe -SH des o-aminothiophénols par d'autres substituants, qui, tout en permettant la diazotation du groupe $-NH_2$, seraient plus facilement hydrolysables. Le radical cyanogène semblait remplir ces conditions. En effet, certains o-aminoarylthiocyanates se diazotent les diazos copulent et, après saponification du groupe -SCN des azoïques ainsi préparés, on obtient des o-mercapto o'-hydroxyazoïques. Mais ces produits s'oxydent très facilement en disul[illegible] correspondants et il ne nous a pas été possible de les isoler. En solution, en présence d'un réducteur, ils ne réagissent pas avec les sels de chrome.

Nous avons confirmé ces résultats en préparant par une autre voie ces disulfures : les o-o'-diaminodiphényldisulfures peuvent être bis-diazotés; par copulation avec des naphtols on obtient les mêmes produits. Ces colorants disazoïques, grâce à la présence d'un groupe disulfure, peuvent être teints comme des colorants au soufre et donnent des nuances écarlates ou rouge-violacé. A l'état [illegible], ils sont facilement oxydables et ne réagissent pas avec les sels métalliques.

L'exposé de notre travail comprendra une première partie dans laquelle nous passerons en revue les méthodes de préparation et la constitution des sels métalliques complexes des o o' dihydroxyazoïques.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la préparation et de la diazotation des dérivés d'o-aminothiophénols ainsi qu'aux essais de "métallisation" des colorants obtenus.

La troisième partie rassemblera les données expérimentales de notre travail.

PREMIERE PARTIE

COMPLEXES METALLIFERES D'o-o'-DIHYDROXYAZOIQUES

I - PREPARATION

L'emploi de sels métalliques comme mordants en teinture remonte à l'antiquité. Les sels de fer, d'étain et l'alun d'aluminium furent les plus utilisés, mais depuis le milieu du XIX° siècle, on leur substitua de plus en plus ceux de chrome.

En même temps que s'approfondissaient les connaissances dans le domaine des colorants synthétiques, on s'appliqua à déterminer quels étaient les groupements qui favorisaient la fixation des colorants sur fibre mordancée. Différents auteurs avaient observé que certains azoïques possédant sur le copulant deux groupes -OH en position péri (le dihydroxy-I-8 naphtalène et ses dérivés sulfonés...) donnaient des "laques" sur laine mordancée à l'aide de bichromate de potassium ou de sulfate de cuivre (I)(2)(3).

En I893, ERDMANN et BORGMANN (4) observerent que les teintures faites avec des colorants azoïques substitués de part et d'autre de la liaison azoïque par deux groupes -OH, changeaient de nuance par un traitement avec des sels de chrome, de cuivre, de cobalt ou de nickel. Les colorants dérivés d'o-aminophénols signalés par ces auteurs n'ayant pas de valeur pratique, la question fut abandonnée. Mais dès I897, plusieurs firmes (5) reconnurent l'effet favorable de la présence de groupes NO_2 dans la molécule d'o-aminophénol sur les solidités des teintures obtenues avec de tels colorants après traitement subséquent par des sels métalliques.

On essaya par la suite de former la laque du colorant en dehors de la teinture, c'est-à-dire d'isoler la combinaison interne: colorant - oxyde métallique.

Bibliographie page 23

Ce fut la BASF + qui, la première, constata en 1912 (6) qu'on pouvait obtenir des "combinaisons métallifères" (en particulier des combinaisons chromées) à l'état solide, par action d'un sel sur un colorant azoïque "chromatable". Le brevet de la BASF insiste tout particulièrement sur le fait qu'on est en présence non pas d'un sel, mais bien d'un complexe.

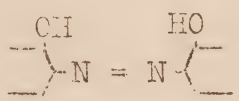
Toutefois la BASF n'avait pas réalisé toute l'étendue de sa découverte et ce n'est que trois ans plus tard que la CIBA constata que les produits obtenus étaient d'excellents colorants pour laine (7).

A partir de ce moment, de très nombreux brevets furent pris dans ce domaine concernant soit :

- de nouvelles méthodes,
- ou de nouveaux "agents de métallisation",
- ou encore de nouveaux colorants "métallisés".

Dans ce qui suit, nous rappellerons les principales méthodes de "métallisation" décrites dans la littérature et que nous avons classées suivant la constitution du colorant de départ. Les sels métalliques complexes s'obtiennent par action d'un sel métallique sur le colorant dans des conditions de P. de température, ou avec des quantités de métal engagé variables pour chaque cas. Il y a le plus souvent changement de la nuance et des propriétés du colorant initial, ce qui permet de suivre les progrès de la réaction.

I°- Méthodes utilisant des colorants de formule:



- La "métallisation" peut être réalisée par ébullition de la suspension ou de la solution aqueuse du colorant en milieu neutre avec des sels métalliques, en présence de produits captant l'acidité prenant naissance au cours de la réaction (acétate de soude, silice dans le cas de l'emploi de fluorure de chrome, etc.) (6)(8)(9).

+ Cette abréviation désigne la BADISCHE ANILIN u. SODA FABRIK. De même nous utiliserons les abréviations suivantes :
- CIBA pour la Société pour l'Industrie Chimique à BALE,
- IG " I.G. FARBENINDUSTRIE A.G. à FRANCFORT,
- CNMC " Compagnie Nationale de Matières Colorantes, actuellement Etablissements FRANCOLOR.

Bibliographie page 23

Il est aussi possible d'ajouter le sel métallique avant la copulation et de porter ensuite à l'ébullition (10). L'emploi d'un mélange de sels du métal considéré a permis dans certains cas de réduire la durée de la réaction et d'abaisser la température (11) (12). Les chromates alcalins ont aussi été préconisés; dans ce cas il est avantageux d'opérer en présence d'un réducteur (13). Signalons enfin une méthode de cuivrage selon laquelle on chauffe à sec un mélange de colorant, de sel de cuivre et d'acétate de sodium. (14).

-La CIBA a pris de nombreux brevets d'après lesquels elle fait le chromage en milieu alcalin à l'aide d'hydroxydes de chrome (15), d'hydrates d'oxyde de chrome à l'état colloïdal, (16) ou même de chromi-chromates (17). On peut éviter la préparation préalable d'hydroxydes de chrome en ajoutant l'alcali au mélange bouillant du colorant et du sel de chrome (18). Il est également possible d'ajouter les agents chromants alcalins au bain de copulation et de chauffer ensuite jusqu'à la formation du complexe (19).

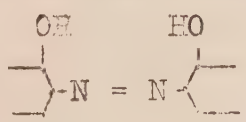
- Le chromage en milieu d'acide minéral (acide sulfurique dilué ou d'acides sulfoniques a également fait l'objet de plusieurs brevets; on emploie dans ce cas le sulfate de chrome (20)(21) (22).

- La CIBA et l'I.G. ont publié de nombreux brevets sur la "métallisation" en présence de produits organiques hydroxylés (glycérine, acides tartrique, citrique, lactique, gallique, etc) en milieu alcalin . La réaction se fait plus facilement et le rendement est meilleur (23)(24)(25). Dans le cas d'azoïques insolubles dans l'eau, on emploie des composés hydroxylés servant de solvants (alcools, polyalcools, phénols) (26).

- Certains brevets revendiquent l'emploi de solvants organiques non hydroxylés, comme le formamide, ou de bases organiques, comme la pyridine, la diméthylaniline etc. (27)(28). Les complexes obtenus sont solubles dans les solvants organiques. On peut également faire la copulation en présence de complexes azotés du métal tels que Cu $N(CH_3)_3$ 4 SO_4 ou Cu Py SO_4 (29).

- Une méthode qui réduit considérablement la durée consiste à faire la réaction de "métallisation" sous pression, à des températures supérieures à 100° (30)(31). Le procédé est surtout employé en milieu acide.

2°- Méthodes utilisant des colorants de formule:

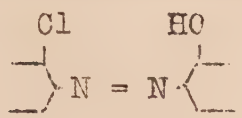


En 1929 l'I.G. FARBEN mit au point une méthode d'obtention de "complexes métallifères" par action d'un sel métallique

Bibliographie page 23

sur des colorants possédant le groupement ci-dessus, dans des conditions telles que la fonction éther-oxyde soit saponifiée on opère en solution aqueuse en présence d'acide formique et sous pression. Les complexes obtenus sont identiques à ceux préparés à partir des colorants non éthérifiés (32)(33). Cette méthode permet d'utiliser les éther-oxydes des o-aminophénols aisément diazotables et copulant plus régulièrement que ces derniers. En outre, les complexes s'obtiennent avec un meilleur rendement. L'emploi des sels de chrome d'acides organiques et d'acides sulfoniques aromatiques (34) est mentionné très fréquemment.

3°- Méthodes utilisant des colorants de formule :



Déjà NOELTING et BATTEGAY (35) avaient observé que les colorants répondant à cette formule générale étaient chromatables par suite du remplacement du chlore par -OH. Deux brevets de l'IG de 1931 indiquent pour la première fois qu'on peut isoler des complexes de cuivre (36) et de chrome (37) à partir de colorants de ce même type.

4°- Action d'un acide ou d'une base sur un sel métallique complexe déjà formé.

Comme nous le verrons plus en détail dans ce qui va suivre, la constitution des "complexes métalliferes" est variable, le rapport colorant/métal pouvant être différent. Certains brevets mentionnent la possibilité de passer d'un complexe à l'autre par traitement au moyen d'acides (38) ou de bases (39)

5°- Action d'un dihydroxyazoïque sur un complexe déjà formé.

Un sel métallique complexe contenant 1 atome de métal pour 1 molécule de colorant est capable de réagir avec une deuxième molécule du même dihydroxyazoïque, ou avec une molécule d'un dihydroxyazoïque différent (40). Cette réaction peut être effectuée en milieu alcalin (41)(42)(43) ou acide (44).

6°- Obtention de complexes par modification des substituants de complexes déjà formés.

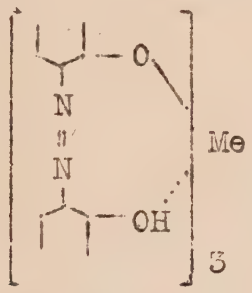
Il est possible de réduire des groupes $-NO_2$ de certains complexes par le sulfure de sodium ou par le glucose sans que la constitution propre du complexe soit modifiée (45). On peut aussi nitroser certains complexes et réduire -NO en $-NH_2$ (46). Par acétylation ou diazotation des groupes $-NH_2$ ainsi formés, on obtient toute une gamme de nouveaux colorants.

Bibliographie page 23

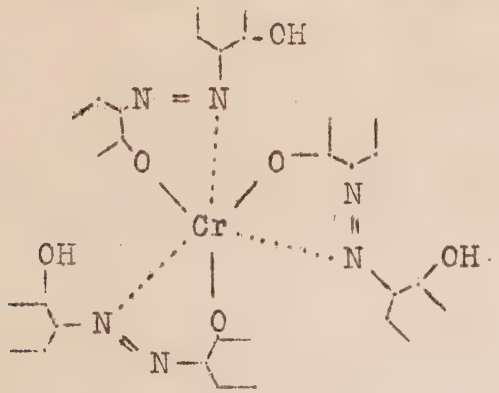
D'autres complexes sont capables de copuler avec des diazoïques (47). L'hydrolyse d'un groupement sulfonique par action des acides forts peut conduire aussi à de nouveaux produits (48)(49).

II - CONSTITUTION

Déjà dans ses brevets D.R.P. 280505 et 282987 (6), la BASF soulignait que les produits résultant de la "métallisation" sont de véritables complexes et non pas des sels (sel de chrome du colorant par exemple). En 1915, pour la première fois, MORGAN (50) attribua à ces complexes une formule conforme à la théorie de WERNER: l'atome de métal trivalent (Me) est lié aux groupes -OH de 3 molécules de colorant par des liaisons ioniques et des liaisons covalentes selon le schéma :

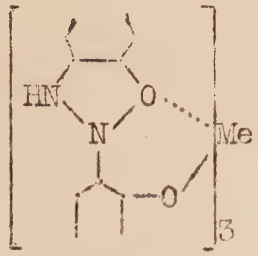


A partir de 1924, MORGAN et ses collaborateurs (51) étudièrent l'action des sels de métaux trivalents (Cr^{III}, Fe^{III}, Co^{III}) sur les colorants dihydroxyazoïques suivants : Rouge Eriochrome B (Color Index n° 652), Noir Bleu au Chrome 6B (Color Index n° 203) et Noir Diamant PV (Color Index n° 170). Ils en conclurent que le métal faisait partie de 3 cycles hexagonaux et n'avait pas de charge électrique. Les cycles ne contenaient qu'un seul atome d'oxygène, le deuxième groupe -OH de la molécule de colorant ne possédant qu'une action "exaltante" sur le pouvoir du premier pour former des complexes. Ils adoptèrent la formule générale :

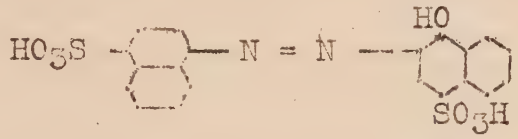


Bibliographie page 23

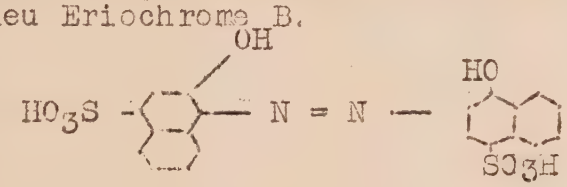
mais admirent également la possibilité d'une tautomérie conduisant au schéma :



D'après la première hypothèse, on pourrait penser que les mono-o-hydroxyazoïques peuvent également donner des complexes avec métaux trivalents; MORGAN n'a pas pu en isoler. En essayant de faire réagir un sel de Co III sur la Carmoisine WS

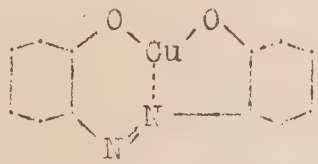


Il a constaté que le colorant est oxydé. ROSENHAUER, WIRTH et KÖNIGER (52) ont pu montrer quelques années plus tard que par action de l'acide chromique sur ce colorant, on obtient le même complexe que par action d'un sel de chrome trivalent sur le Noir Bleu Eriochrome B.



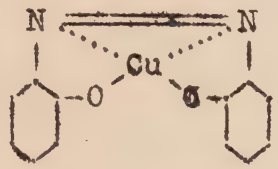
Ce n'est donc qu'après avoir transformé le mono-o-hydroxyazoïque en o-o'-dihydroxyazoïque qu'un complexe de chrome a pu être formé. D'ailleurs, en 1939, DREW et FAIRBAIRN (53) après des essais systématiques, ont confirmé que les mono-o-hydroxyazoïques ne forment pas de complexes avec les métaux trivalents Cr, Fe, Al.

PFEIFFER et ses collaborateurs (54) au cours de très importants travaux, apportèrent une nouvelle contribution à la connaissance de la structure de ces complexes. Ils préparèrent le complexe de cuivre de l'o-o'-dihydroxyazoïque le plus simple l'o-o'-dihydroxyazobenzène, et montrèrent que le complexe contient I atome de métal par molécule de colorant. Ils lui attribuèrent la formule :

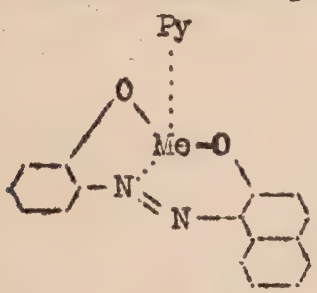


l'atome de cuivre faisant partie de deux cycles de valences secondaires condensés. La molécule de colorant n'occupe que trois valences de coordination du métal, la quatrième pouvant être saturée par de l'ammoniac.

De leur côté, DREW et LANDQUIST[55] aboutissaient aux mêmes résultats avec l'o-o'-dihydroxyazobenzène et l'o-hydroxybenzène-azo-β naphtol. Ils rejetaient pour la même raison la formule symétrique :



dans laquelle se trouveraient un cycle triangulaire et deux cycles pentagonaux. En effet, ils constatent également que l'atome de métal (Cu, Ni, Zn) est coordinativement non saturé la quatrième valence pouvant être liée à une molécule de pyridine.

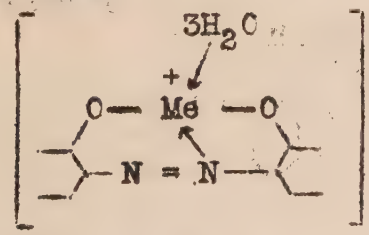


Me = Cu^{++} ; Ni^{++} ; Zn^{++}

Py = pyridine

En ce qui concerne les complexes à base de métaux trivalents, DREW et FAIRBAIRN[53] ont pu montrer que la réaction avec les sels de chrome et les sels d'aluminium conduit à deux sortes de dérivés, soit :

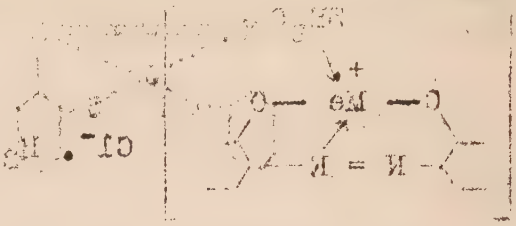
<u>un complexe primaire</u> qui contient un atome de métal pour un groupe -N=N- :

I 

Cl^-. H_2O Me = Cr^{+++}, Al^{+++}

La troisième valence du métal est saturée par un ion chlorure dans l'exemple cité. Si la molécule de colorant contient un groupe sulfonique, celui-ci sature la troisième valence du métal et la molécule se présente alors sous forme d'un ion amphotère.

Bibliographie page 23

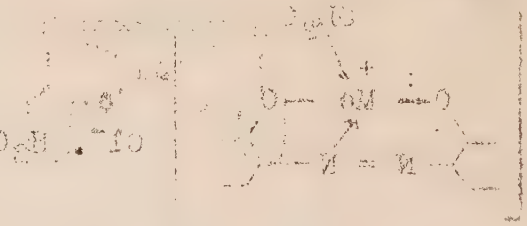


I

$Me = Cr^{+++}, Al^{+++}$

La troisième valence du métal est saturée par un ion chlorure dans l'exemple cité. Si la molécule de colorant contient un groupe sulfonique, celui-ci sature la troisième valence du métal et la molécule se présente alors sous forme d'ion amphotère.

Bibliographie page 25



I

$Me = Cr^{+++}, Al^{+++}$

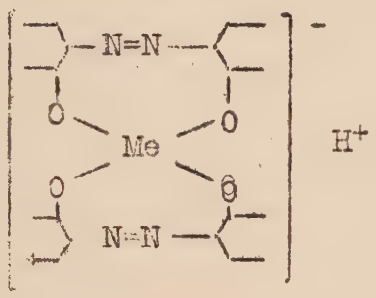
La troisième valence du métal est saturée par un ion chlorure dans l'exemple cité. Si la molécule de colorant contient un groupe sulfonique, celui-ci sature la troisième valence du métal et la molécule se présente alors sous forme d'ion amphotère.

Bibliographie page 25

Les complexes primaires contiennent trois molécules d'eau liées coordinativement; ils les perdent par chauffage et deviennent insolubles. On admet que l'ion chlorure (cas I) entre alors dans la sphère interne, ou qu'il se fait une polymérisation irréversible de la molécule dipolaire.

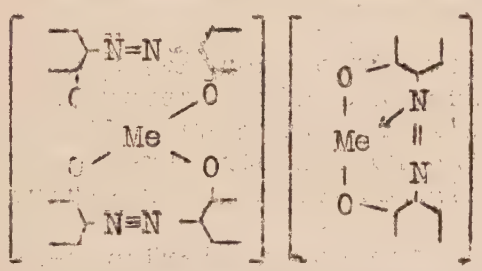
Les complexes primaires peuvent réagir avec une deuxième molécule de colorant pour donner naissance à :

un complexe acide



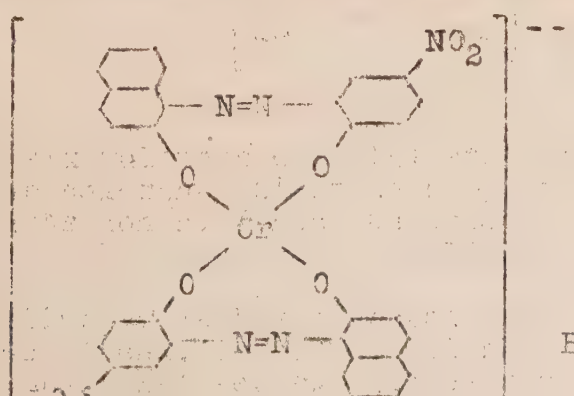
dans lequel les six valences du métal sont saturées par les deux molécules de colorant. C'est un complexe mono-acide dans le cas de colorants non sulfonés, un acide tribasique si le colorant initial contient un groupe sulfonique.

Les sels alcalins ou de bases organiques de ces complexes sont solubles dans l'eau. On peut aussi salifier ces complexes par le cation I, par exemple, et dans ce cas on obtient un produit :



contenant 2 atomes de métal pour deux molécules de colorant.

Le complexe primaire, au lieu de se combiner avec une molécule du même colorant, peut entrer en réaction avec une molécule d'un autre o-o'-dihydroxyazoïque; DREW et FAIRBAIRN (53) ont obtenu le produit suivant en faisant réagir le complexe de chrome primaire de l'hydroxy-2 sulfo-5 benzène-azo-β-naphtol avec une molécule de nitro-5 hydroxy-3 benzène-azo-β-naphtol :



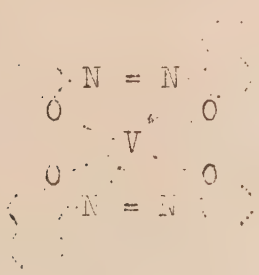
Bibliographie page 2

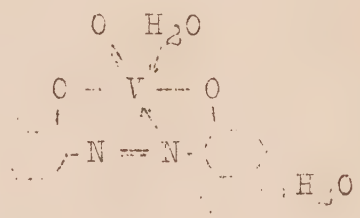
DREW et FAIRBAIRN proposent la formule spatiale suivante, dans laquelle l'atome de chrome se trouve au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les 4 atomes d'oxygène hydroxyliques et les 2 atomes d'azote liés coordinativement au métal.

D'après DREW les complexes de chrome sont plus stables vis-à-vis des acides et des alcalis que les complexes d'aluminium correspondants.

Il y a lieu de mentionner que l'existence de tels dérivés avait été entrevue par la C N R C qui revendique dans son brevet français 778530 la transformation de "composés chromés primaires" riches en chrome, en "composés chromés secondaires", par chauffage en milieu acide, la réaction s'accompagnant d'une élimination de chrome.

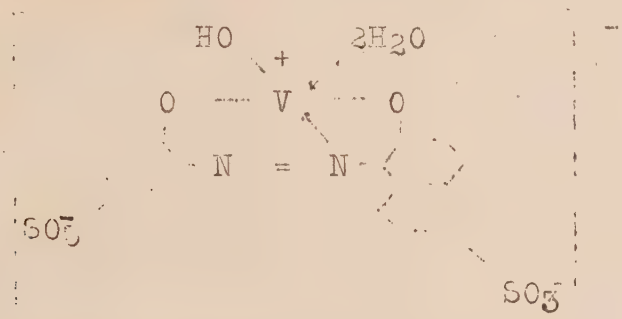
DREW et DUNTON (36) ont également étudié l'action des sels de vanadium sur l'o-hydroxybenzène-azo-α-naphtol. Avec le chlorure de vanadyle ils ont pu isoler un complexe contenant I atome de métal pour 2 molécules de colorant, tandis qu'avec l'hydroxyde de vanadyle ils ont obtenu un complexe comportant I atome pour I molécule de colorant :





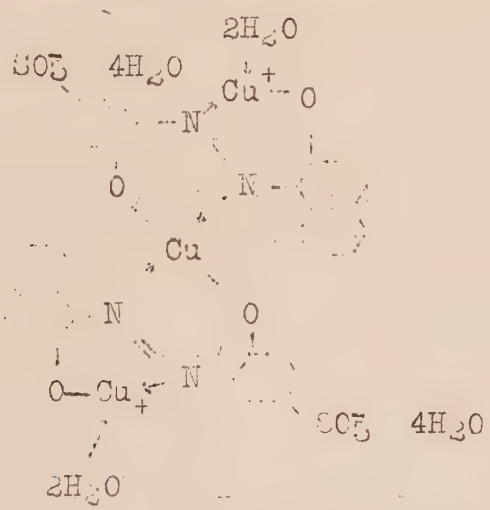
Bibliographie page : 2

On obtient également un complexe contenant I atome de métal pour une molécule de colorant par action de l'hydroxyde de vanadyle sur un colorant sulfoné :

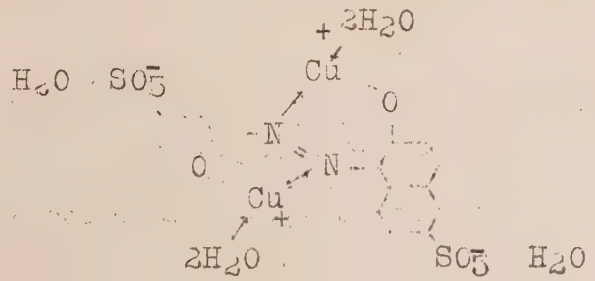


Les solidités des teintures faites avec ces complexes sont bien inférieures à celles obtenues avec les complexes chromés correspondants.

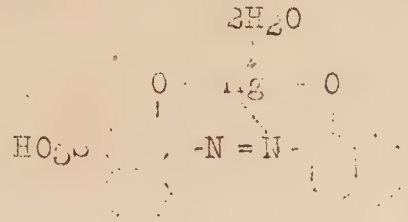
DREW et BEECH (57) ont aussi examiné le comportement des sels de cuivre divalent à l'égard d'o-o'dihydroxyazoïques sulfonés. A partir de l'hydroxy-2 sulfo-5 benzène-azo- -naphtol, ils obtiennent un complexe contenant 3 atomes de métal pour 2 molécules de colorant, auquel les auteurs attribuent la formule



Dans ce composé les deux atomes d'azote du pont azoïque seraient liés coordinativement à un métal. D'autre part, ils ont préparé un complexe de cuivre d'un o-o'dihydroxyazoïque disulfoné et constatent qu'il contient 2 atomes de cuivre pour I molécule de colorant; les auteurs le schématisent comme suit :

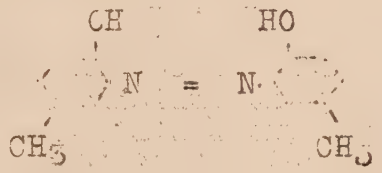


le but de doser le magnésium, ont préparé des complexes de ce métal avec certains o-o'dihydroxyazoïques commerciaux. Ainsi avec le BLEU NOIR ERIOCHROME B (colour Index n° 201) ils obtiennent un complexe pour lequel ils admettent la formule :



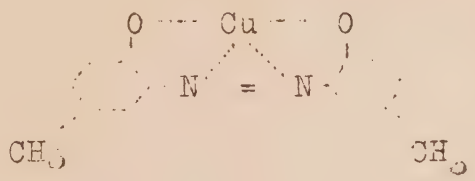
Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les travaux poursuivis à l'IG FARBEN au cours de ces 15 dernières années et qui ont été publiés dans les Documents Alliés.

La première étude, datée du 25 mai 1937 (Dr. EISFERT) est consacrée à l'examen de l'action des bases organiques (en particulier la pyridine) sur les "complexes métallifères" des o-o'dihydroxyazoïques. Les auteurs ont choisi comme exemple l'o-o'dihydroxyazotoluène I, plus facile à préparer que l'o-o'dihydroxyazobenzène.



(I)

Ils constatent qu'avec le cuivre, on obtient un complexe, qui, par ses propriétés et d'après l'analyse, répond à la formule

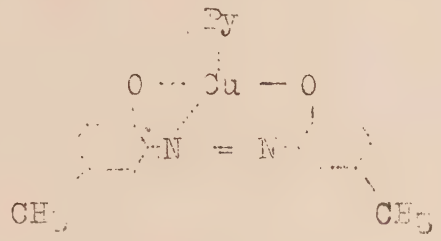


(II)

Contrairement à PFEIFFER, DREW et collaborateurs, les auteurs admettent l'existence de 3 cycles de valences secondaires dont l'un à 5 chaînons; par suite de la symétrie de la molécule, aucun des 2 atomes d'azote du pont azoïque n'est lié préférentiellement, ils ont donc tous les deux la même tendance à se lier coordinativement au métal. Si on fait agir de l'ammoniaque ou une base organique, comme la pyridine, sur le complexe, une

Bibliographie page ...

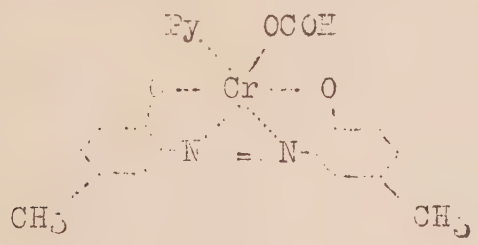
molécule de celle-ci entre dans la combinaison et on obtient des "complexes amminés" du type :



III

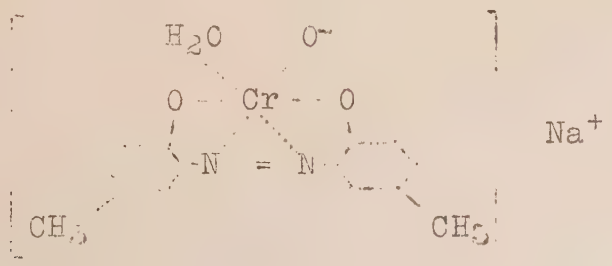
où l'atome d'azote de la base occupe la quatrième valence de coordination du cuivre. Ce nouveau complexe perd son amine assez facilement, p. ex. par simple séchage au bain-marie. Les auteurs admettent que ce fait est dû au rétablissement de la symétrie (formule II) rompue par l'addition d'amine (formule III). Ce même complexe III s'obtient également par action du sel de métal sur l'éther méthylique de I, dans la pyridine à reflux; dans ces conditions les groupes méthoxyles sont saponifiés. Les auteurs soulignent le fait que dans ce cas, la déméthylation est réalisée beaucoup plus facilement que dans les conditions habituelles, c'est-à-dire en milieu aqueux.

Le chrome a été choisi comme exemple de métal trivalent: avec le formiate de chrome on obtient un complexe IV



IV

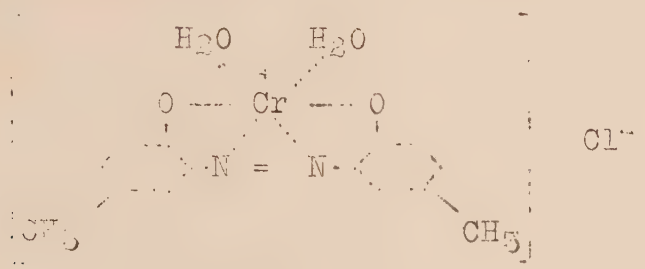
où le reste formiate se trouve dans la sphère interne. Par ébullition dans les alcalis, le complexe perd la molécule de pyridine et par hydrolyse on obtient un complexe V



V

Bibliographie page : 35

qui se dissout dans un excès d'acide, probablement par suite de la formation d'un sel VI

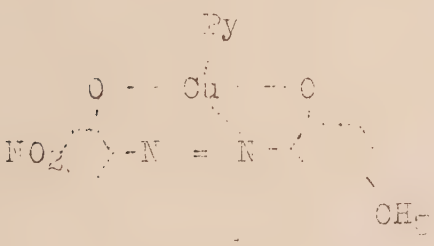


VI

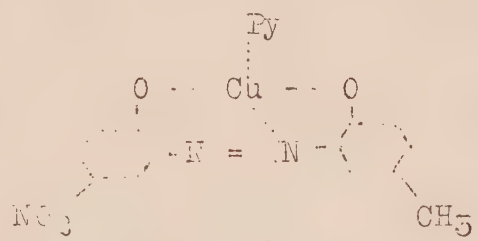
Si on recristallise VI dans l'alcool, une molécule d'eau est remplacée par une molécule d'alcool. Ceci expliquerait pourquoi la "métallisation" en présence de produits hydroxylés (glycérine, acide tartrique, alcool etc.) se fait plus facilement et conduit généralement à des produits un peu différents de ceux préparés en milieu aqueux.

Dans le cas des o-o'dihydroxyazoïques asymétriques, les 2 atomes d'azote du pont - N = N -, par suite de la substitution différente des deux cycles aromatiques, doivent avoir un caractère différent. Dans ce cas, les complexes amminés du type III sont très stables; ces composés s'obtiennent toujours quand on fait la "métallisation" dans des bases organiques.

Parmi les azoïques asymétriques non sulfonés, les auteurs ont préparé les complexes de cuivre suivants



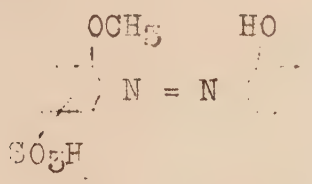
et



Quelques complexes amminés (Pyridine) de cuivre et de chrome d'azoïques sulfonés sont signalés sans que leurs formules exactes soient mentionnées. Il a été constaté que les teintures faites avec ces derniers sont loin de posséder les solidités des teintures obtenues avec des complexes de chrome non amminés. Dans ce dernier cas, les teintures sont particulièrement solides parce que, à côté des liaisons d'[illegible]ence existant entre les groupes sulfoniques du colorant et les groupes basiques de la laine, il y a formation de liaison de covalence entre les groupes $-NH_2$ (et peut être -OH) de la laine et du complexe (59). Au cours de la teinture avec des complexes amminés, cette formation de complexes avec les groupes amines de la laine n'a plus lieu, et la solidité ne dépasse pas celle des teintures avec des colorants acides sur laine.

Bibliographie page [illegible]

La facilité avec laquelle se fait la déméthylation au cours de la "métallisation" des colorants de formule générale :



en présence de pyridine, est dûe au fait que la pyridine entre dans le complexe. Comme ces complexes sont décomposables par les acides, on peut obtenir par ce détour, des colorants o-o'dihydroxyazoïques difficiles à préparer autrement.

Un autre rapport de l'IG du 14 septembre 1938 (Dr. RFIDZNER) traite plus particulièrement des complexes formés par action des métaux trivalents possédant le nombre de coordination 6 (Cr, Co, Fe, Al) sur les o-o'dihydroxyazoïques.

La première partie de cette étude est consacrée aux dihydroxyazoïques non sulfonés. Les auteurs rappellent tout d'abord que le Dr. WISTERT a obtenu un complexe de chrome du dihydroxyazotoluène contenant 1 atome de métal pour 1 molécule de colorant (complexe 1:1). Mais l'analyse d'un certain nombre de complexes commerciaux non sulfonés montre que ces derniers contiennent 1 atome de métal trivalent pour 2 molécules de colorant même si la métallisation a été effectuée en présence d'un grand excès de métal. Le dihydroxyazotoluène est donc une exception. (+)

La formule suivante est proposée : Les plans des 2 systèmes de cycles de valences secondaires condensés sont perpendiculaires l'un à l'autre. De cette façon, les 4 atomes d'oxygène et les 2 atomes d'azote liés coordinativement au métal se trouvent aux sommets d'un octaèdre comme l'exigent les règles de la coordination.

(+) Remarque. Il est vrai que les auteurs ne précisent pas si la métallisation du dihydroxyazotoluène et des produits commerciaux a été faite de la même façon.

Bibliographie page

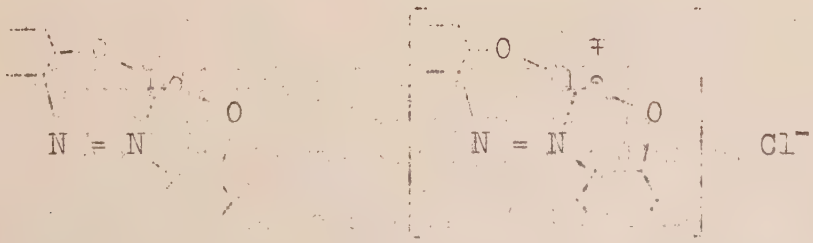
Les arcs entre les atomes d'oxygène et d'azote schématisent les autres atomes composant le cycle.

L'atome de métal trivalent, dans les complexes I:2, déplace 3 des 4 atomes d'hydrogène hydroxyliques; le quatrième doit se trouver dans la sphère extérieure en liaison ionique avec le complexe.

Dans la série des azoïques sulfonés, les auteurs ont constaté que les complexes formés contiennent, sauf de rares exceptions, I atome de métal pour I molécule de colorant (complexes I:I). On doit donc conclure que le groupe sulfonique exerce une certaine influence sur l'entrée d'un atome de métal (en particulier du chrome) dans la molécule de colorant. Le groupe sulfonique, par la formation d'un sel interne sature la valence libre du métal. Ces complexes se présentent sous forme d'ions amphotères appelés par BETIFFER "sels complexes bétaïnique Il est probable que par la saturation intramoléculaire de sa valence libre dans les complexes I:I sulfonés, l'atome de métal perd en grande partie sa tendance à réagir coordinativement avec une deuxième molécule de colorant.

En résumé, de façon tout à fait générale, un atome de métal du groupe de transition est capable de former des complexes, soit avec I molécule (complexes I:I), soit avec 2 molécules (complexes I:2) de colorant o-o'dihydroxyazoïque, en donnant lieu à la formation de cycles de valences secondaires généralement pentavalents et hexavalents.

Complexes I:I

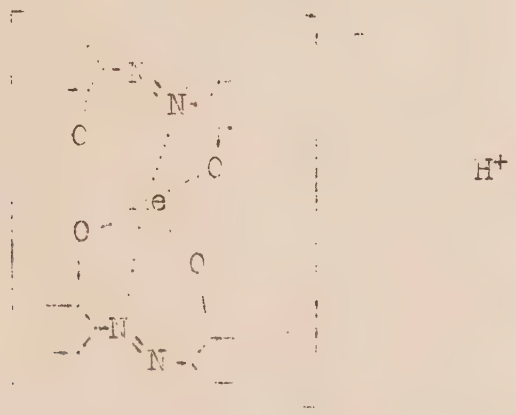


métal bivalent métal trivalent

La molécule de dihydroxyazoïque occupe 3 valences de coordination du métal. Les métaux bivalents avec le nombre de coordination 4

(p. ex. Cu) disposent encore d'une valence qui peut être saturée par NH_3, Pyridine etc. Les métaux trivalents portent une charge positive qui peut être neutralisée, soit par un anion situé dans la sphère extérieure, soit par un reste sulfonique de la molécule de colorant; les valences de coordination sont saturées par des molécules d'eau ou d'amines.

Complexes I:3



Ces complexes se forment uniquement avec les métaux trivalents; l'atome de métal, coordinativement saturé, ne déplace que 3 des 4 atomes d'hydrogène hydroxyliques, le quatrième se trouve lié ionoïquement dans la sphère extérieure, neutralisant la charge négative du complexe. Ces complexes sont donc acides; ils peuvent être salifiés soit par des ions métalliques, soit par des cations colorants.

+

+ +

BIBLIOGRAPHIE

I. ERDMANN. Ann. 1888 - 247 - 350.
WITT. D.R.P. 49979. Frdl. 2 355.
BASF. D.R.P. 51559. Frdl. 2 355.
2. F. BAYER. D.R.P. 41116. Frdl. 2 315.
3. [illegible], LUCIUS et BRUNING. D.R.P. 89095. Frdl. 3 588.
4. BADMANN et BORGANNI. D.R.P. 78409. Frdl. 4 785.
5. Voir Frdl. 5 475.
6. BASF. D.R.P. 368987. Frdl. II 1201.
7. CIBA. D.R.P. 298670. Frdl. 13 508.
8. CIBA. D.R.P. 353609. Frdl. 13 501.
9. CIBA. D.R.P. 351848. Frdl. 14 983.
10. CIBA. D.R.P. 350697. Frdl. 14 1000.
11. IG. D.R.P. 500250. Frdl. 21 916.
12. CIBA. Schw. P. 178003. CB. 1935 - I - 537.
13. CIBA. D.R.P. 350319. Frdl. 14 9[illegible].
14. IG. B.P. 381186. CB. 1935 - I - 1023.
15. CIBA. D.R.P. 338086. Frdl. 13 511.
16. CIBA. D.R.P. 349023. Frdl. 14 981.
17. CIBA. D.R.P. 480233. Frdl. 16 935.
18. BASF. D.R.P. 419823. Frdl. 15 514.
19. CIBA. D.R.P. 389580. Frdl. 14 907.
20. CMC. B.F. 700003. C.B. 1931 - I - 3313.
21. CIBA. B.F. 707441. C.B. 1931 - II - 3400.
22. CMC. B.F. 700005. C.B. 1931 - I - 3316.
23. CIBA. D.R.P. 550095. Frdl. 14 986.
24. CIBA. B.F. 750264. C.B. 1934 - I - 3150
25. CIBA. B.P. 397387. C.B. 1934 - II - 340.
26. IG. B.P. 273908. C.B. 1927 - II - 2119.
27. CIBA. B.F. 697141. C.B. 1931 - I - 2941.
28. IG. D.R.P. 575840. Frdl. 19 1691.
29. IG. B.P. 309307. C.B. 1928 - II - 595.
30. IG. D.R.P. 441867. Frdl. 15 513.
31. CMC. D.R.P. 582075. Frdl. 20 1173.
32. IG. D.R.P. 474997. Frdl. 16 968.
33. IG. D.R.P. 490827. Frdl. 16 976.
34. IG. B.P. 418143. C.B. 1933 - I - 1714.
35. MOELTING et BATTEGAY. Ber. 1906 - 39 - 79.
36. IG. D.R.P. 571889. Frdl. 19 1689.
37. IG. D.R.P. 576546. Frdl. 20 1172.
38. CMC. B.F. 778350. C.B. 1935 - II - 1303.
39. CIBA. B.F. 771430. C.B. 1935 - I - 3014.
40. CIBA. B.P. 397531. C.B. 1934 - I - 4[illegible]5.
41. CIBA. Schw. P. 165850. C.B. 1934 - I - 3937.
42. CIBA. D.R.P. 606345. C.B. 1934 - II - 3051.
43. CIBA. Schw. P. 169694. C.B. 1935 - I - 799.
44. CIBA. Schw. P. 169[illegible]. C.B. 1935 - I - 800.

45. IG. B.P. 368704. C.B. 1927 - II - 643.
46. CIBA. D. .P. 518016. Frdl. 17. 1042.
47. CIBA. B.P. 297005. C.B. 1929 - I - 444.
48. CIBA. B.P. 449478. C.B. 1936 - II - 3203.
49. IG. D.R.P. 658 565. Frdl. 24 675
50. MORGAN et PORTER : J. Chem. Soc. LONDON. 1915 - 107 - 645.
51. MORGAN et MAIN SMITH. J. Chem. Soc. LONDON. 1924 - 125 - 1751
52. ROSENHAUER, WIRTH et KONIGER. Ber. 1929 - 62 - 2717.
53. DREW et FAIRBAIRN. J. Chem. Soc. LONDON. 1939 - 825.
54. PFEIFFER et Cool. J. pr. Chem. (2) 1938 - 148 - 217
55. DREW et LAUDQUIST. J. Chem. Soc. LONDON. 1938 - 292.
56. DREW et DUNTON. J, Chem. Soc. LONDON. 1940 - 1064.
57. DREW et BLECH. J. Chem. Soc. LONDON. 1940 - 608.
58. SCHWARZENBACH et BIDERMANN. Helv. Chim. Acta. 1948 - 31 - 678
59. ENDER et MULLER. Melliands Textilberichte 1938 - 19 - 55.

D E U X I E M E P A R T I E

PREPARATION DE DERIVES o-MERCAPTO-o'-HYDROXYAZOIQUES. ETUDE DE LEUR TRANSFORMATION EN "COMPLEXES METALLIFERES".

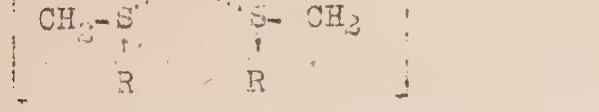
On trouve peu d'indications dans la littérature sur la nature de la liaison soufre-métal dans les dérivés métalliques des thiophénols: alors que les sels alcalins et alcalinoterreux sont probablement ionisés (RS-) (Met+), les sels des métaux lourds possèdent des propriétés -couleur anormale, solubilité dans les solvants organiques à faible constante diélectrique- qui permettent d'admettre l'hypothèse d'une liaison covalente R-S-Me entre le métal et le thiophénol (I).

L'affinité du soufre à l'état de sulfhydryle R-SH pour les métaux lourds est mise à profit dans un certain nombre de réactifs organiques pour l'analyse qualitative tels que la "thionalide" (β-naphtylamide de l'acide thioglycolique), le "Dithiol Merck" (dimercaptotoluène), le mercaptobenzothiazol, la dithizone, etc..

On connait également un grand nombre de complexes d'addition des sulfures organiques avec les sels de métaux lourds, par exemple :

$$[(R_2S)_4\ Pt]^{++}\ 2X^- \quad \text{ou} \quad (R_2S)_2\ Pt\ X_2$$

Rappelons que les complexes des sulfures d'alcoyle de formule R - S(CH₂)₂- S - R (R = alcoyle) s'obtiennent très facilement et jouissent d'une grande stabilité grâce à la formation de cycles à cinq sommets



Bibliographie page 46

Ces complexes sont tout-à-fait analogues à ceux de l'éthylènediamine ou du glycol (2).

\+

\+ \+

Le procédé le plus simple pour préparer des azoïques substitués en o et o' de la liaison -N=N- par des groupes -SH et -OH serait de copuler :

- soit les diazos d'o-aminothiophénols avec un phénol,

- soit les diazos d'-o-aminophénols avec un thiophénol.

Malheureusement, les o-aminothiophénols diazotés conduisent à des diazosulfures qui ne réagissent plus avec les copulants. Dans un premier chapitre, nous examinerons le comportement particulier de ces dérivés.

Dans un deuxième chapitre, nous étudierons d'un point de vue analogue les o-aminothiophénoléthers. Suivant la nature du substituant sur le soufre, nous avons été amenés à distinguer :

a) les alcoylthioéthers qui fournissent les colorants azoïques correspondants. Ces derniers n'ont pu être transformés en colorants métallifères de la constitution désirée : nous n'avons en effet obtenu des complexes qu'avec les métaux divalents, complexes dans lesquels le soufre n'est pas lié au métal par une valence primaire. La liaison S-alcoyle n'a pas été hydrolysée.

Certaines des amines préparées ont été examinées au point de vue de leur emploi comme "Bases solides".

b) les aralcoylthioéthers par contre sont scindés au cours de la réaction de diazotation et on obtient les diazosulfures correspondants. Cette réaction semble être générale et nous l'avons vérifiée sur un grand nombre d'o-aminophénylbenzylsulfures.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la copulation des thiophénols avec les diazoïques. Cette réaction ne conduit pas à des colorants mais à des diazothioéthers. Par contre, nous avons pu réaliser la copulation de quelques thioéthers aromatiques avec certains diazoïques : à notre connaissance, cette réaction n'a pas encore été signalée.

Bibliographie page 46

et dénué de pouvoir copulant. Il diffère en cela du diazo-oxyde qui, mis en présence d'un terme copulant, fournit un dérivé azoïque. Pourtant ... BALDAZZY, E.STIMMETZ et P.ROSSIN (7) avaient émis l'hypothèse qu'à côté de la forme cyclique les diazosulfures existeraient aussi sous forme de sels de diazonium. Ainsi en diazotant l'o-aminothiophénol brut obtenu par réduction du disulfure correspondant, ces auteurs avaient constaté qu'après avoir filtré le précipité de benzo thio-1-diazol-2-3, les eaux-mères donnaient des réactions colorées avec différents termes copulants. Le précipité du benzothio-1 diazol-2-3 préalablement dissous dans l'acide chlorhydrique concentré serait aussi capable de copuler partiellement avec l'α-naphtolate de sodium. Ces résultats semblent surprenants et doivent être attribués sans doute à des impuretés diazotables.

Essais de copulation.-

Nous avons repris ces essais, mais en ayant soin de purifier préalablement les diazosulfures par entraînement à la vapeur et cristallisation dans des solvants. Nous avons essayé de faire copuler le benzothio-1-diazol-2-3 ainsi que les dérivés chloro-7, chloro-5, bromo-5 et nitro-5 benzothio-1-diazol-2-3 dans diverses conditions avec le β-naphtol. Tant plus en solution dans du méthanol chlorhydrique qu'en solution dans l'acide acétique glacial, nous n'avons observé la trace d'une copulation.

Dans une publication récente, HODGSON et DODSON (1) passant en revue les propriétés des diazosulfures, soulignent leur différenceavec les diazo-oxydes dans lesquels l'hétérocycle est facilement scindé. Ils attribuent la grande résistance de l'hétérocycle des diazosulfures à son caractère particulier comparable, par sa structure électronique, au thiophène.

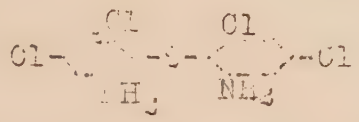
Le benzothio-1-diazol-2-3 est en effet un composé très stable vis-à-vis des agents chimiques. Il n'est pas attaqué par KOH à 30 % à 100° (9), ni par l'oléum à 75 % de SO_3 (10), ni par les halogènes. Par contre, sous l'action de l'acide nitrique, on obtient un mélange de nitro-4 et de nitro-7 benzothio-1 diazol-2-3. (11)

Selon certains auteurs, la stabilité de l'hétérocycle diminuerait lorsqu'on augmente le nombre des substituants à caractère électronégatif. Ainsi, en essayant d'introduire un deuxième groupe nitro dans la molécule de nitro-5 benzothio-1 diazol-2-3, L.FIETZ (12) a obtenu des traces d'un produit cristallisé possédant tout à fait les propriétés d'un sel de diazonium: le cycle semble avoir été scindé.

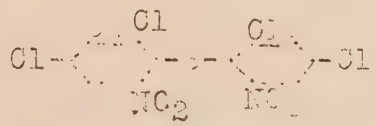
Bibliographie page

De même M. MATTHAY et G. [illegible] (I.) ont pu obtenir un dérivé dinitré qui, en suspension dans l'eau, copulerait avec le β-naphtol; mais la constitution de ces produits n'a pas été établie.

Nous avons essayé de notre côté de préparer un o-amino thiophénol polysubstitué pour étudier le comportement du diazo correspondant vis-à-vis des termes copulants. Nous voulions employer le dichloro-4-5 amino-1 thiophénol que [illegible] et DEBEIL (I.) pensaient avoir isolé à l'état impur, par réduction du tétrachloro-4-4-6-6' dinitro-6-2'diphényldisulfure préparé par BRENTA (I5). Mais nous avons obtenu par réduction de ce dernier par le zinc dans l'acide acétique, une amine qui, d'après les résultats analytiques, répond à la formule :



L'analyse du dérivé acétylé et du dérivé benzoylé confirme ce résultat. Nous avons alors analysé le soi-disant disulfure de BRENTA et constaté qu'il s'agit en réalité d'un sulfure :



La réaction du dinitro-1-3 dichloro-4-6 benzène avec le disulfure de sodium ne conduit donc pas au disulfure mais au monosulfure correspondant. Nous avons essayé de synthétiser ce disulfure en faisant réagir le disulfure de sodium sur le nitro-1 trichloro-2-4-6 benzène, mais le produit obtenu est identique à celui de la réaction précédente. Le disulfure ne se forme donc pas. Il est possible que le substituant en position 3 (dans le dinitro-1-3 dichloro-4-6 benzène et dans le nitro-1 trichloro-2-4-6 benzène) s'oppose à la formation d'un pont disulfure. Ces résultats sont à rapprocher du fait que le nitro-1 dichloro-3-5 benzène ne réagit pas non plus avec le disulfure de sodium comme nous le verrons plus loin.

En ce qui concerne la diazotation des acides o-amino-thiophénolsulfoniques, les indications de la littérature sont divergentes. Alors que [illegible] (I6) et [illegible] (I7) ont obtenu par diazotation et copulation des acides o-aminothiophénol-sulfoniques isomères, des réactions colorées, FOLLACA et VIGUERIE (I8) signalent que le produit de la diazotation de l'acide mercapto-1 amino-2 thiophénolsulfonique-4 paraît ne pas. Ces auteurs supposent qu'il se forme un acide benzothiodiazolsulfonique qu'ils n'ont pu isoler.

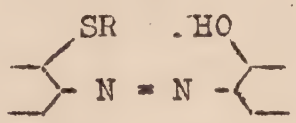
Bibliographie page 46

CHAPITRE DEUXIEME

DIAZOTATION DES ALCOYL- ET DES ARALCOYLTHIOETHERS.

COLORANTS DERIVES

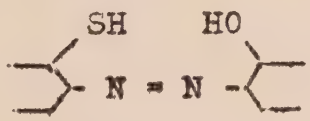
Ne pouvant obtenir des colorants à partir des o-aminothiophénols, nous avons alors suivi, par analogie, la voie classique de préparation des "complexes métallifères" d'o-o'dihydroxyazoïques. Nous avons préparé des éthers alcoylés et aralcoylés des o-aminothiophénols : ces deux séries de dérivés diffèrent par leur comportement à la diazotation. Alors que les premiers donnent par diazotation et copulation avec les phénols des colorants azoïques de formule générale :



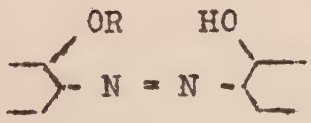
R = alcoyle

les éthers aralcoylés sont, comme nous l'avons constaté, scindés au cours de la diazotation et on obtient les diazosulfures correspondants. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin, en étudiant successivement ces 2 séries.

Nous espérions transformer les azoïques ci-dessus en thiophénols correspondants :



d'après les méthodes classiques; mais, tandis que le groupe -OR des azoïques



est facilement saponifié, même au cours de la "métallisation", comme nous l'avons vu dans la première partie, il nous a été impossible de réaliser la saponification correspondante du groupe-SR.

Ces résultats expérimentaux confirment la résistance à l'hydrolyse du groupe -SR dans les sulfures organiques qui se différencient ainsi nettement des éthers. Les agents de désalcoylation courants (acide iodhydrique, acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial, potasse alcoolique, chlorure d'aluminium dans un solvant organique) sont sans effet sur la liaison -SR. (I7)

Bibliographie page 46

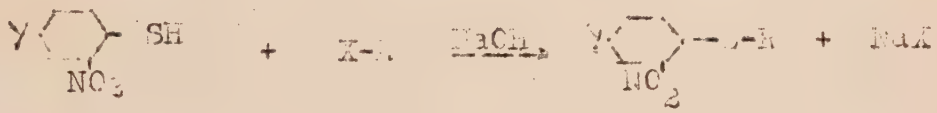
Supposant que la présence de groupements à caractère électronégatif, sur le noyau, affaiblirait la liaison -SR, nous avons préparé une série d'éthers de l'o-aminothiophénol possédant en position 4- (ou 6-) par rapport au soufre un des substituants suivants :

$$Y = Cl\ ,\ Br\ ,\ SO_3H\ ,\ SO_2NH_2\ ,\ SO_2N(C_2H_5)_2.$$

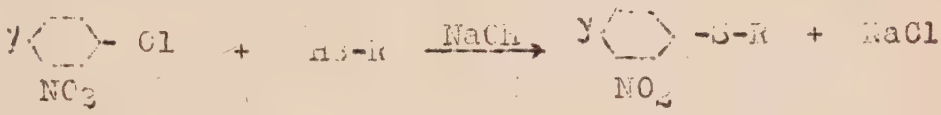
Ces produits ont été obtenus par réduction par le fer des dérivés nitrés correspondants.

Les méthodes de préparation de ces derniers se rattachent à l'action, en milieu alcoolique,

- soit d'un halogénure d'alcoyle ou d'aralcoyle sur les o-nitrothiophénols :

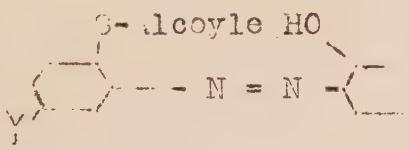


- soit d'un thioalcool sur les dérivés de l'o-nitrochlorobenzène :



a) Ethers alcoylés-

Nous avons préparé toute une série de bases qui, après diazotation et copulation en ortho avec un phénol, donnent des colorants de la constitution ci-après :



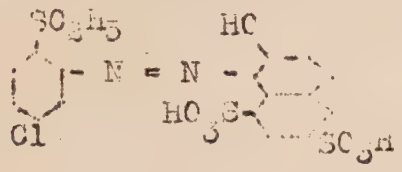
$$Y = Cl,\ Br,\ SO_3H,\ SO_2NH_2,\ SO_2N(C_2H_5)_2$$

A l'exception du chloro-4 amino-3 phénylméthylsulfure (13) aucune de ces amines n'a été jusqu'ici mentionnée dans la littérature. Tandis que les dérivés halogénés sont huileux, tous les autres se présentent sous forme de cristaux incolores. Les chlorhydrates sont bien cristallisés. Toutes ces bases sont facilement diazotables et leurs dérivés diazoïques copulent énergiquement.

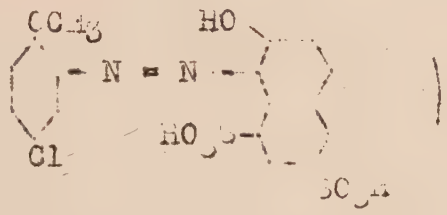
Bibliographie page 46

Chaque fois que cela a été possible, nous avons choisi des copulants nous permettant d'obtenir des colorants analogues aux colorants commerciaux possédant un groupe -C-R, et nous avons suivi pour leur "métallisation" les procédés décrits pour ces derniers (I9) :

En faisant réagir le colorant :

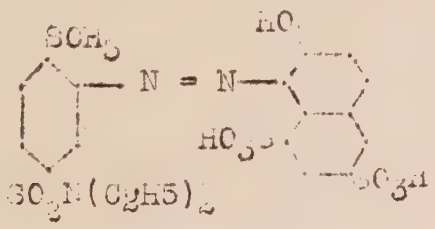


avec de l'acétate de chrome en milieu acide en tube scellé à 135° (procédé employé par l'IG pour la fabrication du VIOLET PALATIN SOLIDE 5RN, c'est-à-dire le complexe de chrome de

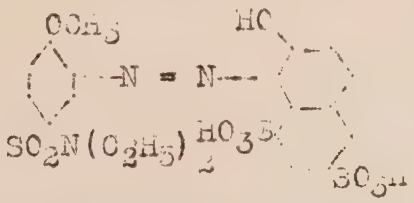


nous avons retrouvé en fin d'opération le colorant initial inchangé; il en est de même si on prolonge la durée de la réaction. Si on élève la température à 140-145°, le colorant est décomposé.

Nous n'avons pas eu plus de succès dans le cas du colorant :



en suivant le mode opératoire de l'IG (I9) pour le chromage de



(complexe de chrome = BORDEAUX PALATIN SOLIDE BN)

Bibliographie page 46

La stabilité du groupe -SR qui caractérise les thioéthers s'affirme donc également dans ces produits.

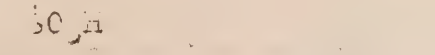
Devant ces difficultés, nous nous sommes adressé à des dérivés plus simples sur lesquels nous avons étudié le chromage dans diverses conditions. Nous avons copulé avec le β Naphtol les diazoïques de toutes les amines préparées et nous avons fait réagir les colorants obtenus avec une quantité équimoléculaire de sels de chrome. Mais pas plus en milieu acide, à reflux ou sous pression, qu'en solution pyridinique, nous n'avons observé la formation de complexes.

Par contre, lorsqu'on chauffe à reflux ces colorants, avec un sel de cuivre:

- soit en milieu ammoniacal ou pyridinique,
- soit en milieu alcoolique en présence d'acétate de soude,
- soit en solution dans l'acide acétique glacial,

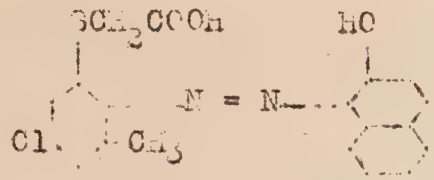
on observe un changement rapide de la nuance de la solution et il cristallise par refroidissement un nouveau produit renfermant du cuivre. L'analyse de ces composés a montré qu'ils contiennent I atome de métal pour 2 molécules de colorant. Ces complexes résistent à l'acide acétique 80 , bouillant dans lequel ils peuvent être cristallisés. Ils sont solubles dans le benzène et la pyridine. Ils sont détruits par la soude caustique 3N et par le sulfure de sodium.

Nos produits se comportent donc comme les mono-o-hydroxyazoïques qui, comme on l'a vu, ne sont capables de former des complexes qu'avec les métaux divalents (Co)(Ni)(Cu). Ceux-ci contiennent en général I atome de métal pour 2 molécules de colorant. Si ce dernier contient un groupe sulfonique, le complexe renferme 2 atomes de métal pour 3 molécules de colorant, un atome de métal solifiant les 2 restes sulfoniques. C'est également ce que nous avons observé dans le cas de :

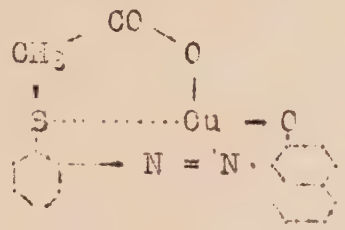


Bibliographie page 46

Nous mentionnerons enfin le cas particulier des colorants dérivés d'acides o-aminophénylthioglycoliques substitués tels que :



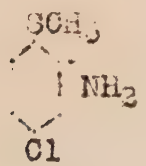
qui par action d'un sel de cuivre conduisent à des complexes I:I auxquels nous attribuons la formule :



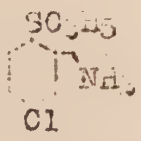
Emploi comme Bases solides-

Le comportement si différent des groupes -OH et -SH dans une molécule de colorant azoïque vis-à-vis des agents de "métallisation" nous a incité à comparer certaines des amines préparées, aux "Bases solides" de constitution similaire. Rappelons que le terme de "Base solide" s'applique à des amines donnant sur fibre avec les arylides de l'acide oxy-2 naphtoïque (Naphtazols de Francolor, Naphtol AS de l'IG Farben) des colorants insolubles; ces teintures sont particulièrement solides aux divers agents de dégradation (..).

Nous avons comparé les teintures obtenues par diazotation et copulation sur fibre de nos amines avec les principaux Naphtazols, aux teintures réalisées dans les mêmes conditions en employant les "Bases solides" correspondantes :



(I)

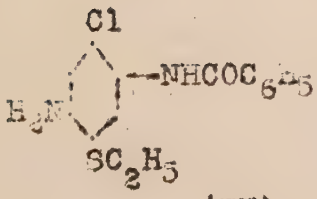


(II)

(III)

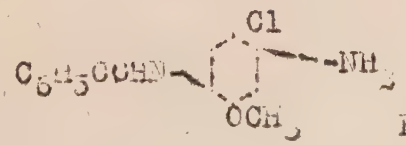
et

Base de Rouge solide N...3.

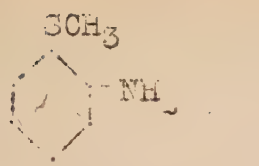


(IV)

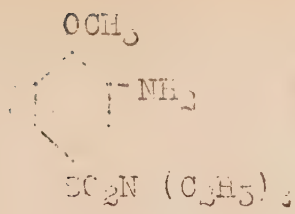
et



Base de Corinthe LB



et



Base de Rouge solide NSTR

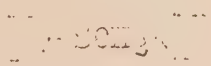
(V)

Au point de vue teinture, les produits (I) (II) (III) et (V) donnent des nuances rouges tandis que le dérivé (IV) produit des tons bordeaux et grenat.

Les teintures faites avec les colorants possédant un substituant alcoylmercapto ont des solidités nettement inférieures à celles des teintures obtenues avec les Bases solides.

b) <u>Ethers aralcoylés</u>

Parmi les éthers des o-aminothiophénols, les éthers aralcoylés réagissent de façon particulière, à la diazotation. Nous avons en effet constaté que l'acide nitreux engagé est absorbé mais que le produit de la réaction ne copule pas avec les phénols. L'analyse montre qu'il y a eu formation du diazosulfure correspondant. La liaison



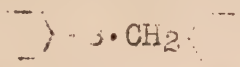
a donc été scindée au cours de la diazotation.

Cette réaction, effectuée en milieu d'acide acétique glacial par le nitrite d'amyle, selon la méthode décrite par HANTZSCH et JOCHUM (24) conduit au même résultat. Il en est de même en diazotant d'après la méthode de C. de MELT et V. ZANDT (25) qui consiste à dissoudre l'amine dans la pyridine et à couler cette solution dans l'acide nitrosylsulfurique.

Nous avons vérifié cette réaction sur l'o-aminophénylbenzylsulfure, non substitué, et sur ses dérivés chlorés, bromés. Il y a lieu pourtant de noter que la vitesse de saponification du reste benzyle semble différente suivant les produits engagés. Ainsi dans le cas de l'o-aminophénylbenzylsulfure on peut observer lors de l'addition du nitrite une coloration jaune intense de la solution précédant l'apparition du précipité incolore du diazosulfure. Cette coloration doit être attribuée au sel de diazonium ainsi qu'on peut le prouver en effectuant la réaction de diazotation sur papier touche et en ajoutant immédiatement une surtache de copulant. Il y a formation du colorant correspondant.

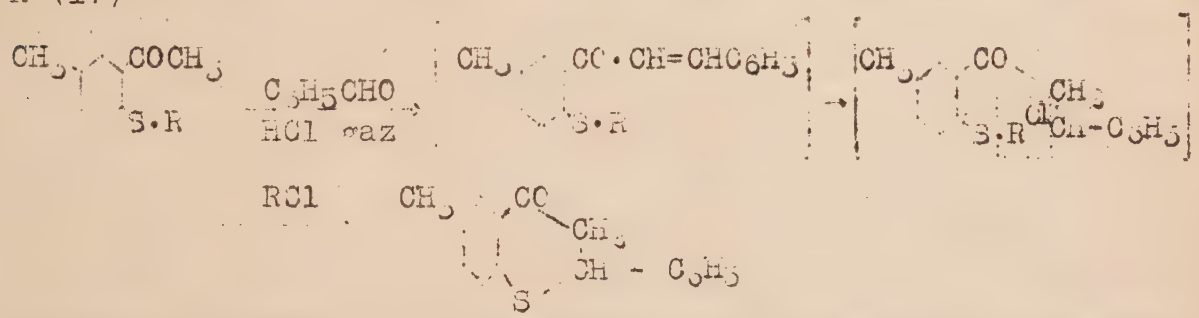
Bibliographie page 46

La réaction de saponification peut paraître surprenante. Mais il n'est pas douteux que la liaison

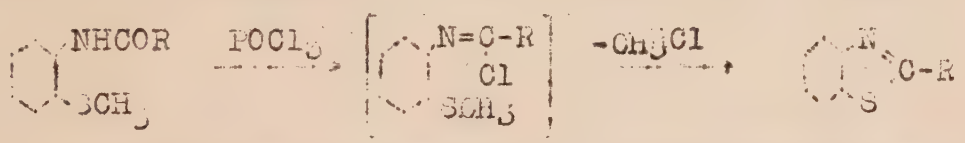


présente un caractère particulier. En effet HARNISH et TARBELL (26) ont, tout récemment, réussi à saponifier le phénylbenzylsulfure par le bromure d'aluminium dans le chlorobenzène, en thiophénol et bromure de benzyle.

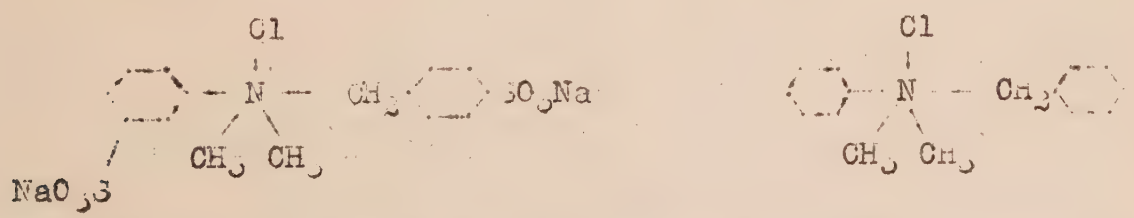
Evidemment il a pu être observé parfois une rupture de la liaison S-R mais ceci toujours dans des conditions toutes spéciales différentes des précédentes, à la faveur d'une cyclisation par exemple. Ainsi l'action du benzaldéhyde sur l'acétyl-2 p-tolylthioéther conduit, en présence d'acide chlorhydrique gazeux, à un produit de cyclisation avec élimination du radical R (I7)



ZINCKE et SIEBERT (27) ont montré que l'acylamino-2 thioanisole est transformé en dérivé du benzothiazol sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, avec élimination du groupe CH_3 :



Ce comportement particulier des thioéthers aralcoylés avec scission du groupe benzyle est à rapprocher de la scission des dérivés LEUCOTROPE W et LEUCOTROPE O



utilisés pour le rongeage de l'indigo en milieu réducteur avec formation des benzyléthers du leuco d'indigo. (25)

Bibliographie page 46

CHAPITRE TROISIEME

ETUDE DE LA COPULATION DES THIOPHENOLS ET DES THIOPHENOLETHERS

Théoriquement les o-mercapto-o'-hydroxyazoïques pourraient aussi se préparer par action d'un diazo d'o-aminophénol sur un thiophénol

Cette copulation pourtant semble être difficile à réaliser; elle a été peu étudiée et les résultats décrits dans la littérature apparaissent très contradictoires.

LEUCKART (28), GATTERMANN (29), GRIEBE (30) et POLLACK (31) en essayant de copuler des thiophénols avec divers diazoïques ont constaté que les produits obtenus sont très instables et libèrent facilement de l'azote. Ces auteurs admettent que la combinaison a eu lieu sur le soufre. Leurs observations sont en accord avec celles de ZIEGLER (33) et HANTZSCH (32) qui ont mis au point une méthode de préparation des sulfures organiques, par action d'un sel de diazonium sur les thioalcools ou sur les thiophénols : le diazothioéther formé en premier lieu se décompose par chauffage en thioéther et azote :

$$Ar - N_2 - Cl + RSH \longrightarrow Ar - N_2 - S - R$$

$$\rightarrow Ar - S - R + N_2$$

FOX (34) a pu isoler à coté du diazothioéther, des traces de l'azoïque correspondant, ce qui indiquerait que la réaction de copulation a également lieu, mais avec un rendement médiocre.

Toutefois SCHALBE (35), WHEELER et BOST (36) signalent avoir obtenu des colorants en copulant le β-thionaphtol avec certains diazoïques; mais ces auteurs ne précisent pas la nature des produits obtenus.

Il nous est apparu au cours de nos essais, que la stabilité des diazothioéthers formés par copulation du β-thionaphtol dépend du diazoïque mis en jeu. Alors que le diazo de l'acide amino-1 naphtol-2 sulfonique-4 ne se combine pas avec le β-thionaphtol, même après plusieurs jours, le chlorure de chloro-5 méthoxy-2 benzène diazonium réagit rapidement pour donner un précipité cristallin jaune qui se décompose presque aussitôt dans le milieu réactionnel et devient pâteux. Les produits

Bibliographie page 46

obtenus avec les diazos de p-nitraniline ou de dinitro-2-4 aniline sont, par contre, stables à froid: ce n'est qu'en les chauffant dans un solvant qu'ils perdent de l'azote.

Si le comportement des thiophénols dans la réaction de copulation diffère de celui des phénols, par contre les sulfures aromatiques réagissent comme les éthers oxydes correspondants. On sait depuis K.H. MEYER (37) que les éthers des phénols et des naphtols sont capables de copuler dans certaines conditions avec des diazoïques. Les éthers sont souvent hydrolysés au cours de la réaction (38).

Nous avons pu préparer des azoïques en copulant en solution acétique des sulfures du type :

avec le diazo de dinitro-2-4 aniline en suivant la méthode décrite par K.H.MEYER (38). On ajoute la solution du thioéther dans l'acide acétique glacial à une solution du diazoïque dans le même solvant: le mélange se colore immédiatement en brun-rouge et apres quelques heures le colorant précipite. Apres cristallisation dans l'acide acétique glacial, ces colorants se présentent sous forme de fines aiguilles ou de paillettes tres brillantes. Ils sont tous insolubles dans la soude caustique: la réaction n'est donc pas accompagnée d'une saponification, même partielle, du groupe S-R. Pourtant, dans le cas de l'α-naphtylbenzylsulfure, on sépare, en diluant avec de l'eau la liqueur-mere, des traces d'une huile qui se dissout avec une coloration bleue dans la soude alcoolique; mais nous n'avons pas pu identifier ce produit.

Dans le but de préparer des colorants possédant la constitution:

nous avons engagé dans les mêmes conditions les diazoïques de l'amino-2 nitro-4 phénol et de l'amino-2 nitro-4 anisol, mais aucun de ces produits ne réagit avec les sulfures mentionnés ci-dessus.

Les diazos de p-nitraniline, de l'acide sulfanilique et de l'éthylmercapto-2 chloro-5 aniline ne réagissent pas non plus avec ces thioéthers.

Nous avons d'autre part essayé de faire copuler le diazoïque de la dinitro-2-4 aniline avec le β-naphtalènedisulfure et avec le β-naphtalènethiocyanate, mais sans succès.

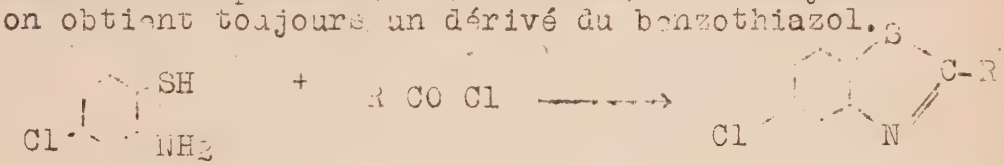
Bibliographie page 46

CHAPITRE QUATRIEME

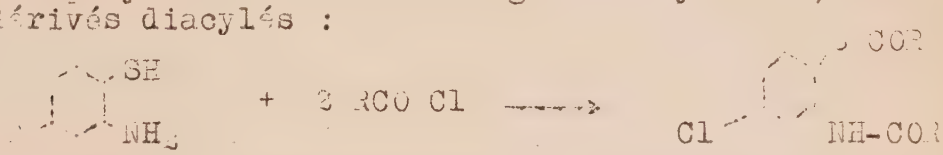
Comme les méthodes employées jusqu'ici ne nous ont pas conduit à des mercapto-o-hydroxyazoïques, nous avons cherché à préparer des dérivés portant sur le soufre un groupement qui permettrait la préparation d'un sel de diazonium normal, mais qui cependant pourrait être éliminé par la suite en régénérant le groupe -SH. Dans cet ordre d'idée, le radical acyle et le radical cyanogène nous avaient paru particulièrement indiqués.

I - Dérivés acylés des o-aminothiophénols.-

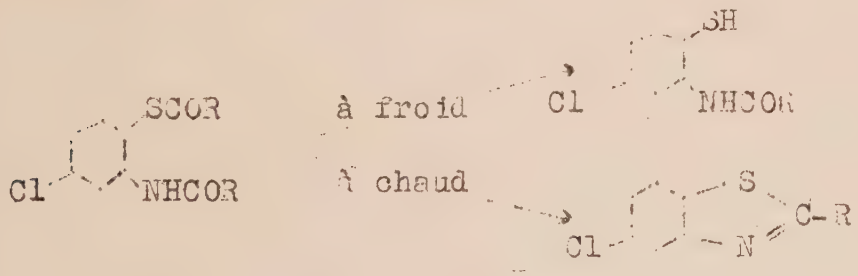
Les dérivés acylés des thiophénols se forment avec une grande facilité et sont hydrolysables par la potasse (39) (40). Cependant dans le cas des o-aminothiophénols, on n'observe pas seulement cette réaction. L'ENGELMA et ENAUF (41) ont montré qu'en engageant des quantités équimoléculaires de chloro-4 amino-2 thiophénol et de chlorure ou d'anhydride d'acide, on obtient toujours un dérivé du benzothiazol.



En employant 2 molécules d'agent d'acylation, il se forme des dérivés diacylés :



A froid ces derniers sont saponifiés en donnant un acylaminothiophénol, tandis qu'à chaud on provoque la cyclisation thiazolique



Ceci étant, pour fixer le radical acyle uniquement sur le soufre, nous pensions pouvoir acyler les o-nitrothiophénols et réduire les esters ainsi obtenus en amines correspondantes. Or, si les chlorures d'acides réagissent facilement avec le thiophénol (39)(40) et dans certaines conditions avec ses dérivés monohalogénés (42), il nous a été impossible de préparer les esters des o-nitro thiophénols quelle que soit la méthode employée :

- soit par action d'un chlorure d'acide (chlorure d'acétyle) concentré à reflux, ou dilué par du benzène en présence d'un

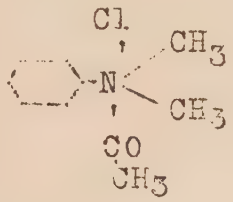
Bibliographie page 46

agent de condensation, sur le nitrothiophénol;

- soit par action du chlorure d'acide sur une suspension de l'o-nitrothiophénate de sodium anhydre dans le toluène;

- soit par action de l'acide thioacétique en solution pyridinique sur le nitro-2 dichloro-I-4 benzène.

Toutes ces réactions ont été effectuées en atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation des thiophénols en disulfures. On retrouve en fin de réaction soit les produits de départ, soit des goudrons que nous n'avons pas réussi à identifier. Dans le cas particulier de l'emploi de diméthylaniline comme agent de condensation, nous avons isolé une huile, qui, après distillation sous vide se prend en masse, et que nous avons identifiée comme étant le produit de réaction du chlorure d'acétyle et de la diméthylaniline:



déjà signalé par DFHN (43).

Aucun dérivé acylé des nitrothiophénols n'a été décrit dans la littérature. Il est probable que la présence de groupements très électronégatifs sur le noyau rende le groupe SH trop acide pour pouvoir réagir avec les chlorures d'acides.

II - o-Aminoarylthiocyanates

Tous les dérivés examinés jusqu'ici ne nous ayant pas conduit au but, nous avons pensé que les o-aminoarylthiocyanates pourraient mieux se prêter à la préparation d'o-mercapto o'hydroxyazoïques. En effet certains de ces dérivés donnent des sels de diazonium qui copulent avec les phénols (44) et d'autre part, le groupe -SCN de ces bases est facilement saponifié en -SH. par le sulfhydrate de sodium par exemple (45).

Pour l'obtention des o-aminoarylthiocyanates, il existe deux possibilités :

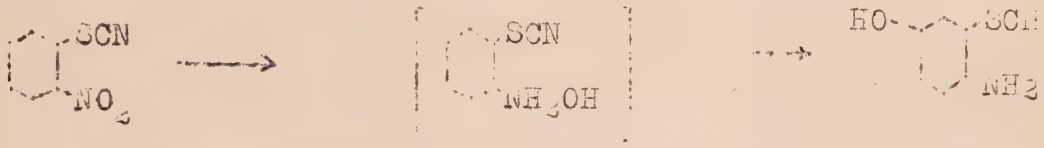
I°. Réduction des dérivés nitrés correspondants

Nous avons préparé l'o-nitrophénylthiocyanate selon ZINCKE et FAR (46) par action du cyanure de potassium sur le chlorure de nitro-2 benzène sulfényl-I :

Bibliographie page 4[illegible]

Toutefois, la réduction de ces composés est très délicate. Les réducteurs habituels agissent d'abord sur le groupe -SCN et le transforment en -SH. Le chlorure stanneux (47) et le sulfate ferreux (55) réduisent $-NO_2$ en NH_2, mais la réduction est en même temps accompagnée d'une cyclisation thiazolique :

Seule la réduction électrolytique d'après FISCHER et BECK (44) conduit dans certaines conditions à l'o-thiocyanophénylhydroxylamine qui se transpose spontanément en hydroxy-5 amino 2 phénylthiocyanate :



L'amine fraîchement obtenue se diazote; mais nous avons constaté qu'à partir un temps assez court elle ne réagit déjà plus avec le nitrite dans les conditions habituelles de diazotation, par suite de sa transformation en amino-2 hydroxy-5 benzothiazol.

Devant les difficultés éprouvées pour préparer par cette voie une quantité d'amine suffisante pour nos essais, nous nous sommes adressé à la deuxième méthode :

2°- Action du thiocyanogène sur les amines aromatiques juxtanucléaires.-

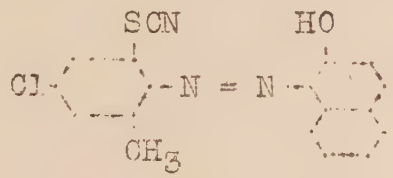
SÖDERBACK (4) a montré que le thiocyanogène libre, en solution dans l'éther absolu, réagit avec les amines aromatiques en donnant des p-thiocyanoarylamines. Si la position para est occupée, le groupe -SCN se fixe en ortho du groupe $-NH_2$ (4

Selon HAUFMANN et OEHRING (50) on peut aussi opérer avec du thiocyanogène naissant : on fait réagir du brome à froid sur la solution ou suspension d'un thiocyanate métallique et de l'amine dans un solvant organique (acétate de méthyle, acide acétique, méthanol, etc..) ou même dans certains cas, dans un acide minéral. A la place du brome, NEU (51) emploie des chloroiodures d'aryle.

Mais les composés possédant en ortho du groupe amino un radical -SCN s'isomérisent plus ou moins rapidement en dérivés du benzothiazol et l'on ne peut souvent isoler que ces derniers. Cette isomérisation est favorisée par la présence d'ions hydrogène et par l'élévation de température (52).

Bibliographie page 46

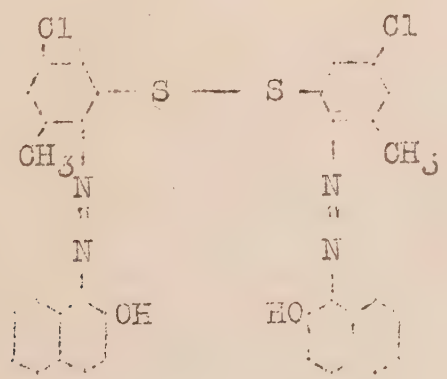
La tendance à l'isomérisation dépend aussi, dans une certaine mesure, de l'amine de départ : la plupart des o-aminoarylthiocyanates cités dans la littérature sont instables. L'amino-2 méthyl-3 chloro-5 phénylthiocyanate fait exception (34). Par copulation du diazo de cette base avec le β-naphtol, nous avons préparé un colorant rouge vif de formule :



que nous avons soumis à l'action du sulfhydrate de sodium en milieu alcoolique, dans le but de saponifier le groupe -SCN. Le colorant passe en solution avec coloration violet-foncé; par acidification, il se sépare un produit pulvérulent, rouge, facilement cristallisable dans le chlorobenzène. Il se dissout dans l'alcool en présence de soude avec coloration violette. Ce produit chauffé en milieu alcoolique avec un sel de chrome, en présence d'acétate de sodium n'est pas "métallisé".

Nous avons alors ajouté le sel de chrome à la solution après saponification et maintenu quelque temps à l'ébullition : La solution violette vire lentement au rouge, et il se forme un précipité rouge que nous avons identifié avec le produit précédent. Dans ce cas non plus, il n'y a donc pas eu métallisation

Le colorant rouge qui se sépare au cours de la saponification du groupe -SCN du colorant ci-dessus, n'est autre que le disulfure suivant



que nous avons pu préparer par une autre voie, comme il sera décrit plus loin.

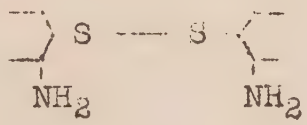
Bibliographie page 46

L'o-mercapto o'-hydroxyazoïque qui s'est formé intermédiairement est donc peu stable et s'oxyde très facilement en disulfure. Ce fait est bien comparable à ce que l'on observe dans le cas des colorants au soufre : à l'état réduit - en cuve ils sont particulièrement sensibles à l'oxydation, et il est impossible d'isoler leurs leuco-dérivés. Nous avons d'ailleurs pu teindre notre produit selon le procédé de teinture des colorants au soufre, ce qui nous a donné une nuance écarlate.

CHAPITRE CINQUIEME

Colorant diasazoïques dérivés des o-o'diaminodiphényldisulfures.

Une autre méthode qui nous a permis d'obtenir des o-mercapto o'-hydroxyazoïques consiste à bis-diazoter les o-o'diaminodiphényldisulfures



à copuler le tétrazoïque avec un phénol ou un naphtol copulant en ortho et à réduire ensuite la liaison disulfure sans altérer les ponts azoïques. (I)

Les o-o'-diaminodiphényldisulfures se préparent aisément par oxydation des o-aminothiophénols. Mais la diazotation de ces bases présente certaines difficultés.

GUHA (55) et HODGSON (56) ont constaté que l'action de l'acide nitreux en milieu chlorhydrique conduit à des produits insolubles dénués de pouvoir copulant. Nous avons eu de bons résultats en effectuant la diazotation à l'aide d'acide nitrosylsulfurique soit en milieu acétique - méthode de MISSLIN (57) - soit en milieu pyridinique - méthode de C. de MILT et van ZANDT (25) -.

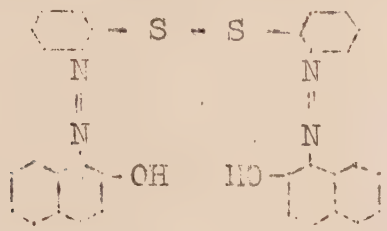
Bibliographie page 46

Nous avons ainsi copulé sur β-naphtol les tétrazoïques des diamines suivantes :

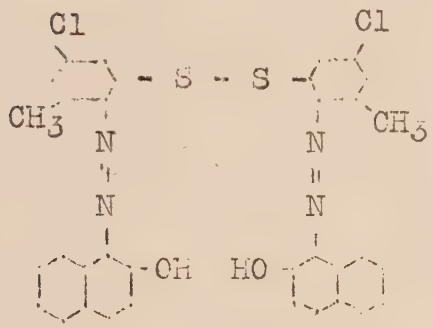
diamino -3-3' diphényldisulfure

diamino -2-2' diméthyl -3-3' dichloro-5-5' diphényldisulfure.

Les colorants obtenus :



et



sont insolubles dans la soude caustique, mais peuvent être cristallisés dans des solvants organiques. Ils se dissolvent dans des solutions aqueuses chaudes de sulfure de sodium par suite de la réduction de la liaison -S-S-. Le sulfhydrate de sodium ainsi que le glucose en présence de soude caustique réduisent également ces disulfures en milieu alcooliquo. Ces solutions qui contiennent les o-mercapto o-hydroxyazoïques à l'état de sels de sodium sont fortement colorées en violet.

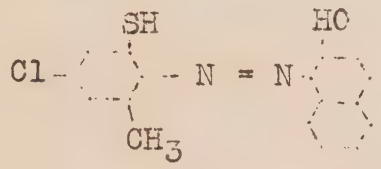
Mais il ressort de nos essais que ces dérivés ne sont stables qu'en présence d'un grand excès de réducteur. Si on acidifie la solution provenant de la réduction de (I) par le sulfhydrate de sodium en milieu alcoolique, il se sépare un produit rouge se transformant aussitôt en un goudron violet; dans le cas du colorant (II) le produit qu'on isole est le disulfure correspondant.

Nous avons alors essayé de faire réagir un sel de chrome avec la solution de l'o-mercapto o-hydroxyazoïque provenant de la réduction du disulfure: le produit obtenu ne renferme pas de métal; il n'est autre que le disulfure initial, le colorant s'étant réoxydé.

Bibliographie page 46

Le cuivre, par contre, semble réagir dans ces conditions. A la solution provenant de la réduction du colorant (I) en milieu alcoolique par le glucose et la soude, nous avons ajouté la quantité théorique de sulfate de cuivre: il se sépare un précipité brun violacé. Ce dernier est soluble dans la pyridine et reprécipite par addition d'eau sous forme d'une poudre violette. Mais l'analyse ne nous a pas permis de tirer des conclusions précises quant à la constitution de ce produit.

Les essais de métallisation des teintures du colorant suivant :



conduisent à des conclusions opposées: Nous avons teint plusieurs échevettes de coton avec une cuve du colorant (II) et après rinçage nous les avons immédiatement soumises à l'action de sels de cuivre, chrome III , cobalt et nickel en présence d'acétate de sodium à chaud. Les nuances des teintures obtenues sont restées identiques à celles d'une échevette n'ayant pas subi de traitement.

Bibliographie page 46

BIBLIOGRAPHIE

I. H. HEYNEMANN. Thèse Zurich I945.
2. P. PFEIFFER. Organische Molekülverbindungen.I927.
3. CLAASZ. Ber. I9I2 - 45 - I029.
4. H. HAUSER. Thèse Zurich I928.
5. HODGSON et DODGSON. J. Chem. Soc. London I948 870.
6. JACOBSON. Ber. I888 - 2I - 3I04.
7. ROESSLER. Thèse Strasbourg I929.
8. HODGSON et DODGSON. J. Soc. Dyers Colourists I948 65.
9. JACOBSON et coll. Ann. I893 - 277 - 3I9.
I0. POLLACK et DEUTSCHER. Ak. Wiss. Wien II b. I930 - I39 - 60I.
II. FRIES et REITZ. Ann. I937 - 537 - 38.
I2. REITZ. Inaugural Dissertation Braunschweig I935.
I3. BATTEGAY et LINDER. Bull. Soc. Chim. I930 - 47 - 6I2.
I4. TEPPEMA et SEBRELL. J. Am. Chem. Soc. I927 - 49 - I758.
I5. BLANKSMA - Rec. Trav. Chim. P.-B. I908 - 27 - 48.
I6. RABSOW, DOHLE et REIM. J. prakt. Chemie (NF). I9I6 - 93 - I88
I7. AUWERS et ARNDT. Ber. I909 - 42 - 537.
I8. BRAND et GROEBE. J. prakt. Chemie. (NF) I934 - I08 - I.
I9. B.I.O.S. Final Report. n° I548.
20. PFEIFFER et coll. J. prakt. Chemie (NF). I937 - I49 - 2I7.
2I. DREW et LANDQUIST. J. Chem. Soc. London. I938 292.
22. BAMBERGER. Ber. I900 - 33 - I930.
23. DISERENS : Procédés réalisés dans l'application des matières colorantes I938 Tome II.
24. HANTZSCH et JOCHUM. Ber. I90I - 34 - 3337.
25. C. de HILT et van ZANDT. J. Am. Chem. Soc. I936 - 58 - 2044.
26. HARNISCH et TARBELL. J. Am. Chem. Soc. I948 - 70 - 4I33.
27. ZINCKE et SIEBERT. Ber. I9I5 - 48 - I242.
28. LEUKART. J. prakt. Chemie I890 - 4I - 2I6.
29. GATTERMANN. Ber. I899 - 32 - II49.
30. GRAEBE. Ann. I890 - 263 - 3.
3I. POLLACK. Monatsh. I928 - 50 - 3I0.
32. ZIEGLER. Ber. I890 - 23 - 2470.
33. HANTZSCH et FRESE. Ber. I895 - 28 - 3237.
34. FOX. J. Chem. Soc. London. I9I2 - I0I - I498.
35. SCHWALBE. Ber. I906 - 39 - 3I03
et Zeitschrift f. angew. Chem. I907 - 434.
36. WHEELER et BOST. J. Am. Chem. Soc. I928 - 50 - 2000.
37. K. H. MEYER. Ann. I9I3 - 398 - 74.
38. K. H. MEYER. Ber. I9I4 - 47 - I74I.
39. MISCHLER. Ann. I875 - I76 - I77
40. KRAFFT et SCHÖNHERR. Ber. I889 - 22 - 833.
4I. LINKELMA et KNAUF. J. Am. Chem. Soc. I93I - 53 - 309.
42. DACCOMO. J. I89I - I378.

43. DEHN. J. Am. Chem. Soc. I9I3 - 34 - I399.
44. FICHTER et BECK. Ber. I9II - 44 - 3634.
45. BILLETER. Ber. I874 - 7 - I754.
46. ZINCKE et FARR. Ann. I9I3 - 399I - 37.
47. MULLER. Thèse Bâle I903.
48. SODERBACK. Ann. I9I9 - 4I9 - 2I7.
49. D.R.P. 49I223. Frdl I6. 2366.
50. KAUFMANN et OEHRING. Ber. I926 - 59 - I87.
5I. NEU. Ber. I939 - 72 - I503.
52. IG DRP 492885. Frdl I6 - 479.
53. WAGNER - JAUREGG et HELMERT. Ber. I943 - 75 - 935.
54. D.R.P. 49I225 Frdl. I6 - 436.
55. GUHA et GHOSH J. Indian Inst. Science I929 - AI2 - 3I
d'après C.B. I929 I 297I.
56. HODGSON. J. Chem. Soc. London I924 - I25 - I855.
57. MISSLIN. Helv. Chim. Acta I920 - 3 - 652.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

Comportement des o-aminothiophénols à la diazotation

Etude de la copulation des diazosulfures

I° - Préparation des o-aminothiophénols

amino-2 thiophénol
chloro-4 amino-2 thiophénol
bromo-4 amino-2 thiophénol

Nous avons préparé ces 3 dérivés selon le même procédé qui comprend deux phases :

I° - Préparation des dinitrodiphényldisulfures à partir des nitrohalogénobenzènes correspondants, par action du disulfure de sodium en solution alcoolique. Nous avons suivi dans les 3 cas le mode opératoire décrit dans les "Synthèses Organiques" (I) pour le dinitro-2-2' diphényldisulfure.

Rendements obtenus :

Dinitro-2-2' diphényldisulfure : 55% ; PF 195-196° (I)
Dichloro-4-4' dinitro-2-2' diphényldisulfure : 76% PF 211-212° (
Dibromo-4-4' dinitro-2-2' diphényldisulfure : 72% PF 174-175° (

2° - Réduction des dinitrodiphényldisulfures par le sulfure de sodium en solution aqueuse selon la technique de HAUSER (3). On introduit par petites fractions et en agitant, 1 mol. du disulfure dans une solution bouillante de 450 g. de sulfure de sodium cristallisé dans 1000 cm^3 d'eau. La réaction est très exothermique; le disulfure passe en solution avec une couleur brun-foncé. On chauffe encore 3 heures à reflux, laisse refroidir, filtre les traces de goudrons et neutralise avec de l'acide acétique. On extrait à l'éther l'o-aminothiophénol

Bibliographie page : 84

On le précipite par de l'acide chlorhydrique concentré sous forme de chlorhydrate bien cristallisé.

D'une façon générale, ces chlorhydrates se conservent mal et se décomposent avec brunissement et dégagement d'acide chlorhydrique.

nitro-4 amino -2 thiophénol

Nous avons suivi la méthode décrite par HODGSON et DODGSON (4) qui consiste à faire réagir en solution alcoolique le nitro-4 amino-2 chlorobenzène avec du sulfhydrate de sodium. Nous n'avons pas séparé la base, nous nous sommes servi de la solution ainsi obtenue pour la diazotation.

2° - Diazotation

On dissout 0,I mol. de chlorhydrate de la base dans I0 fois son poids d'eau froide contenant 0,I5 mol. d'acide chlorhydrique, et on diazote avec 7 g. de nitrite de sodium dans 55 cm³ d'eau. Il se sépare aussitôt un précipité jaune pâle que l'on filtre et soumet à un entraînement à la vapeur.

Benzothio-I diazol-2-3 : cristallisé dans la ligroïne (PE 40-70°)
PF 58,5-59° C (5)

Chloro-5 benzothio-I diazol-2-3 : cristallisé dans l'alcool
PF : I07,5° C (4)

Bromo-5 " " cristallisé dans l'alcool
PF : II0° C (4)

Nitro-5 " " cristallisé dans l'alcool
PF : I45° C (4)

On prépare aisément de grandes quantités de diazosulfure en opérant de la façon suivante :

Le nitrite (0,2 mol.) est additionné à la solution alcaline provenant de la réduction du dinitrodiphényldisulfure (0,I mol.) et on coule dans de l'acide chlorhydrique dilué froid. Le diazosulfure se sépare alors souillé de soufre. Après filtration on entraîne à la vapeur et on cristallise dans les solvants indiqués ci-dessus.

3° - Essais de copulation

Les diazosulfures purifiés ont été mis en présence de résorcine et de β naphtol dans diverses conditions, mais nous n'avons jamais observé de coloration, indice de copulation.

Nous avons dissous ces produits dans de l'acide chlorhydrique concentré froid que nous avons coulé dans une solution alcaline froide des copulants; les diazosulfures précipitent mais il n'y a aucune coloration.

Il en est de même si on utilise une solution des diazosulfures dans du méthanol chlorhydrique.

Les essais de copulation en solution acétique ont été également négatifs. En dehors des diazosulfures mentionnés ci-dessus, nous avons engagé les chloro-7 et dichloro-5-6 benzothio-I diazol-2-3 (obtenus par une autre voie comme nous le verrons plus loin) en solution dans l'acide acétique glacial; là non plus il n'y a trace de copulation.

4° - Essais de préparation du dichloro-4-6 amino-2 thiophénol

I° - Action du disulfure de sodium sur le dinitro-I-2 dichloro-4-6 benzène.

Le dinitro-I-2 dichloro-4-6 benzène a été préparé d'après les indications de WILLSTÄTTER (6) et HOLLEMANN (7) par chloruration de la p-nitraniline, désamination du dichloro-2-6 nitro-4 aminobenzène obtenu, et nitration du dichloro-5-6 nitrobenzène.

BLANKMA (8) a décrit l'action du disulfure de sodium en solution alcoolique sur ce dérivé. Nous avons obtenu, comme cet auteur, un produit jaune-brun de PF I89-I90°, insoluble dans l'alcool, facilement soluble dans le toluène chaud. Cristallisé dans ce solvant, il fond à I90°C. Rendement : 77%.

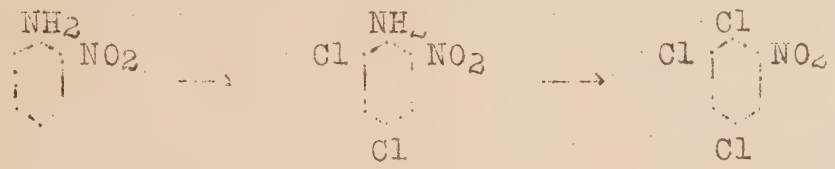
Analyse :
Tr uvé : 34,70%C; 0,81%H; I5,40%O; 6,73%N; 34,0%Cl; 8,2%S
Calculé pour :
$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$: 33,80%C; 0,9%H; I4,35%O; 6,27%N; 3I,8%Cl; I4,3%S

$C_{13}H_4O_4N_2Cl_4S$: 34,80%C; 0,98%H; I5,45%O; 6,76%N; 34,30%Cl; 7,7%S

Bibliographie page : 8

2° - Action du disulfure de sodium sur le trichloro-I-3 nitro-6 benzène.

Ce dérivé a été obtenu suivant le procédé, décrit par HOLLEMANN (5) qui consiste à chlorer la nitro-2 aniline et à remplacer ensuite le groupe $-NH_2$ par un atome de chlore.



On dissout 0,I mol. (= 22,6 g.) de trichloronitrobenzène dans I00 cm3 d'alcool et on ajoute, à l'ébullition, une solution chaude de 0,05 mol. de disulfure de sodium (I2 g. de sulfure de sodium cristallisé + I,6 g. soufre) dans 200 cm3 d'alcool. On maintient l'ébullition 5 heures au bain-marie et on filtre le précipité brun-jaune formé (I4,I g.) PF : I88-I90°C. Après cristallisation dans le toluène il fond à I90-I9I°C.

PF. du mélange des produits obtenus en I° et 2° : I90-I9I°C.

3° - Réduction du tétrachloro-4-4'-6-6' dinitro-2-2' diphénylsulfure.

On dissout 46 g. de tétrachlorodinitrodiphénylsulfure dans I000 cm3 d'acide acétique glacial chaud, et ajoute par petites portions en agitant, I00 g. de poudre de zinc : la réaction est très vive au début. On chauffe 2 h. à reflux, puis coule dans 2 litres d'eau chaude la solution acétique séparée des boues de zinc. Par refroidissement il précipite un produit incolore de PF I46-I47°C qui cristallisé dans l'alcool 80% se présente en fines aiguilles incolores fondant à I46,5 - I47,5°C. Rendement : 48,[illegible]

Analyse :
Trouvé : 40,8I%C; 2,75%H; 8,29%N; 59,7%Cl; 8,9%S.
Calculé pour :
$C_{I2}H_{I0}N_2Cl_4S$: 40,70%C; 2,85%H; 7,9I%N; 40,I%Cl; 9,04%S.

Cette amine est soluble dans l'acide chlorhydrique 2N; par diazotation et copulation avec du β naphtol, on obtient un colorant rouge, insoluble dans l'eau.

Bibliographie page : 8

Dérivé acétylé

Le mélange de 0,01 mol. de base et de 15 g. d'anhydride acétique est chauffé 3 heures à reflux puis coulé dans l'eau. Après cristallisation dans le toluène de la substance qui se sépare, on obtient de fines aiguilles fondant à 289-290°C.

Analyse :

Trouvé : 43,88%C; 2,68%H; 7,6%O; 6,77%N; 31,6%Cl; 7,3%S
Calculé pour :
$C_{13}H_{12}O_3N_2Cl_4S$: 44,20%C; 2,76%H; 7,38%O; 6,45%N; 33,7%Cl; 7,36%S

Dérivé benzoylé

On chauffe 0,005 mol. de base avec 1,7 g. de chlorure de benzoyle dans 5 cm3 de pyridine pendant 1 h. à reflux. On coule dans l'eau et cristallise dans un mélange de toluène + alcool (2 : 1).
Il se forme ainsi des aiguilles incolores. PF : 198-201°C.

Analyse :

Trouvé : 55,63%C; 3,11%H; 5,1%O; 5,51%N; 25,1%Cl; 5,9%S.
Calculé pour :
$C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_4S$: 55,50%C; 2,84%H; 5,69%C; 4,97%N; 25,25%Cl; 5,70%S

CHAPITRE II

Ethers alcoylés et aralcoylés des o-aminothiophénols Colorants dérivés

Les o-aminothiophénoléthers employés ont été obtenus par réduction des dérivés nitrés correspondants. La méthode de réduction qui nous a donné les meilleurs résultats est celle de BECHAMP; elle consiste à chauffer le dérivé nitré avec du fer dans de l'eau légèrement acidulée. Dans le cas où le point de fusion du dérivé nitré est supérieur à 100°, il est avantageux d'ajouter un solvant auxiliaire (toluène).

Bibliographie page : 8

Les dérivés nitrés des thiophénoléthers ont été préparés suivant l'une des 2 méthodes suivantes (méthodes A et B) que nous décrirons une fois pour toutes afin d'éviter des répétitions.

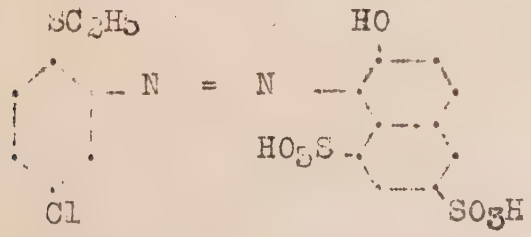
Méthode A

A une suspension de 0,I mol. de dinitrodiphényldisulfure dans I50 cm³ d'alcool bouillant, on ajoute une solution de sulfhydrate de sodium (préparée en saturant d'hydrogène sulfuré une solution de 2,5 g. de soude caustique dans 50 cm³ d'eau) et 0,2 mol. de soude caustique dans 25 cm³ d'eau. On chauffe à reflux jusqu'à dissolution totale du disulfure sous forme de sel de sodium de l'o-nitrothiophénol. On ajoute alors lentement par le réfrigérant 0,2 mol. d'halogénure d'alcoyle ou d'aralcoyle dilué dans I00 cm³ d'alcool. La réaction est très vive et le thioéther se sépare en une masse volumineuse. On chauffe encore I/2 heure à reflux au bain-marie puis on laisse refroidir, essore lave avec un peu d'alcool puis avec de l'eau pour éliminer le chlorure de sodium et on sèche.

Méthode B

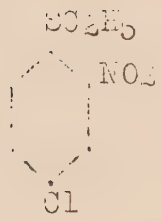
A une solution bouillante de 0,I mol. du dérivé de l'o-nitrochlorobenzène dans environ 5 fois son poids d'alcool, on ajoute une solution alcoolique de 0,I mol. du thioalcool correspondant + 0,I mol. NaCH. La réaction est exothermique. Le thioéther se sépare au cours de la réaction. On maintient encore l'ébullition une demi-heure au bain-marie et on termine comme ci-dessus.

Les thioalcools utilisés sont le méthanethiol et le benzylthiol. Le premier se prépare aisément et avec de bons rendements d'après la méthode décrite par ARNDT (I0). Le benzylthiol est obtenu par action du sulfhydrate de sodium sur le chlorure de benzyle en milieu alcoolique (II) ou par réduction du disulfure correspondant à l'aide de sulfhydrate de sodium (I2)



Bibliographie page : 84

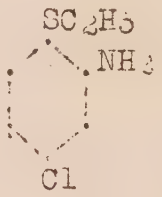
a) nitro-2 chloro-4 phényléthylsulfure



Ce dérivé se prépare selon la méthode A avec un rendement de 81%. Après cristallisation dans l'alcool, il se présente en fines aiguilles soyeuses jaune citron de PF : 99-99,5°C.

Analyse : Subst. 6,945 mg., CO_2: 11,220 mg, soit 44,05% C;
H_2O: 2,405 mg, soit 3,87% H;
Subst. 6,187 mg, N_2: 0,369 cm³ à 24° sous 743 mm, soit 6,70% N;
Subst. 28,01 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 6,35 cm³, soit 16,0% Cl;
Calculé pour $C_8H_8O_2NClS$: 44,15% C; 3,68% H; 6,44% N et 16,3% Cl.

b) amino-2 chloro-4 phényléthylsulfure



C'est un liquide huileux jaune-verdâtre PE_{20} 164-165°C. Rendement 84%. L'amine est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué chaud; le chlorhydrate cristallise sous forme de fines aiguilles soyeuses PF : 169,5-171°C (avec décomposition)

Analyse : Subst. 5,900 mg, CO_2: 11,015 mg, soit 50,91% C;
H_2O: 2,790 mg, soit 5,29% H;
Subst. 6,828 mg, N_2 : 0,477 cm³ à 24° sous 747 mm, soit 7,88% N;
Subst. 56,66 mg, $AgNO_3$ 0,02 N: 9,65 cm³, soit 18,9% Cl
Calculé pour $C_8H_{10}NClS$: 51,20% C; 5,34% H; 7,46% N; 18,92% Cl.

Dérivé acétylé. On chauffe 0,01 mol. (1,9 g.) de base avec 10 g d'anhydride acétique au bain-marie pendant 30 minutes, et on coule dans l'eau. Par cristallisation dans de l'acide acétique on obtient de fines aiguilles incolores de point de fusion 61°C.

Analyse : Subst. 6,720 mg, CO_2: 12,955 mg, soit 52,57% C;
H_2O: 3,255 mg, soit 5,38% H;
Subst. 7,050 mg, N_2 : 0,586 cm³ à 24° sous 747 mm, soit 6,18% N;
Subst. 55,93 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 6,49 cm³, soit 15,6%
Calculé pour $C_{10}H_{12}ONClS$: 53,55% C; 5,23% H; 6,10% N; 15,5% Cl.

Dérivé benzoylé. 0,01 mol. (1,9 g.) de base sont chauffés 30 minutes au bain-marie avec 0,01 mol. (1,4 g.) de chlorure de benzoyle dans 10 g. de pyridine. Le mélange est versé dans l'eau. Par cristallisation dans la ligroïne (PE 40-70°) il se forme de fines aiguilles incolores fondant à 76-77°C.

Analyse : Subst. 7,706 mg, N_2: 0,358 cm^3 à 24° sous 747 mm, soit 4,95% N;
Subst. 27,94 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 4,68 cm^3, soit 12,0%
Subst. 2,644 mg, $Na_2S_2O_3$ 0,02N: 0,883 cm^3, soit 10,7%
Calculé pour $C_{15}H_{14}ONClS$: 4,81% N; 12,19% Cl; 10,98%

c) colorant

La base se diazote très facilement; le diazoïque, coloré en jaune, est soluble dans l'eau et copule énergiquement avec le sel G (sel de sodium de l'acide naphtol-2 disulfonique-6-8). On sépare le colorant par salage. Il peut être cristallisé dans l'eau salée à 10%. Le sel de sodium du colorant se présente sous forme de fines aiguilles brun-rouge à reflets mordorés.

Analyse :
Subst. 5,968 mg; N_2 : 0,242 cm^3 à 26° sous 746 mm, soit 4,55 % N
Calculé pour $C_{18}H_{13}O_7N_2S_3Cl\ Na_2$: 5,12 % N.

Essais de chromage.

On dissout 0,05 mol. (27,5 g.) de colorant dans 100 cm³ d'eau chaude et on amène au pH 1,9 avec de l'acide chlorhydrique 5N. On ajoute alors 0,025 mol. de Cr_2O_3 sous forme d'hydroxyde de chrome que l'on dissout dans 14 g. d'acide formique et 2 d'eau. Après avoir dilué à 156 cm³ on chauffe en tube scellé

1 heure à 120°
puis 1 heure à 150°
et enfin 2 h.15 à 155°

Après refroidissement, le précipité est filtré. Un examen qualitatif ne décèle pas de chrome dans le produit; un essai de teinture nous montre que nous sommes en présence du colorant de départ.

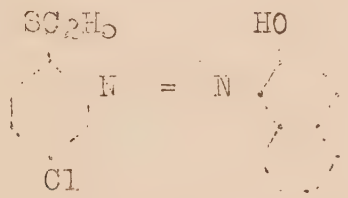
Nous avons alors maintenu 10 heures le chauffage à 135°. Le colorant reste inchangé.

Bibliographie page : 82

Par contre si on chauffe :

I heure à I30°
2 heures à I55°
2 heures à I45°

il se sépare par refroidissement des goudrons dans lesquels on ne trouve plus trace de colorant.



Ce colorant s'obtient par action du diazo de l'amino-I chloro-4 phényl éthylsulfure sur le α-naphtol. Il est insoluble dans l'eau mais cristallise bien dans l'alcool. PF I47°C.

Analyse :

Trouvé : 63,84%C; 4,44%H; 4,6%O; 8,38%N; I0,6%Cl; 9,5%S.
Calculé pour :
$C_{I8}H_{I5}ON_2ClS$: 63,05%C; 4,38%H; 4,67%O; 8,I8%N; I0,4%Cl; 9,36%S.

Essais de chromage.

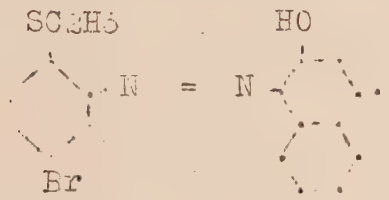
Une solution de 0,0I mol. (5,5 g.) du colorant dans 75 cm³ d'alcool est portée à l'ébullition avec 0,0I mol. d'hydroxyde de chrome fraîchement préparé. Après 24 heures de chauffage à reflux, on ne constate aucun changement de la nuance. Le colorant qui se sépare fond à I47°. Il n'y a donc eu aucune réaction.

Nous avons alors fait bouillir pendant 24 heures une solution de 0,0I mol. (5,5 g.) de colorant dans 35 cm³ de pyridine avec une solution de 0,0I mol. de chlorure de chrome $CrCl_3$ $6H_2O$ (2,7 g.) dans 25 cm³ de pyridine. Il ne se produit aucun changement de nuance. On retrouve le colorant de départ (PF I47°)

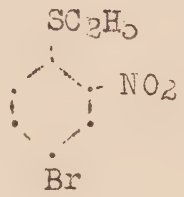
Nous avons finalement essayé d'ajouter à une suspension de 0,0I mol. (5,5 g.) de colorant dans 25 cm3 de glycérine et 25 cm³ d'eau à l'ébullition, une pâte de 0,0I mol. d'hydroxyde de chrome fraîchement précipité et de 0,0I mol. de soude caustique

Bibliographie page

dans 25 cm³ d'eau. Même après une ébullition de 24 heures la nuance initiale reste inchangée.



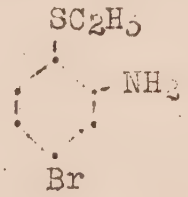
a) nitro-2 bromo-4 phényléthylsulfure



Ce dérivé est obtenu avec un rendement de 75% selon la méthode A. Cristallisé dans l'alcool, il se présente en belles aiguilles jaune-citron qui fondent à 118-118,5°C.

Analyse : Subst. 6,220 mg, CO_2 : 8,400 mg, soit 36,82% C;
H_2O : 1,790 mg, soit 3,22% H;
Subst. 3,180 mg, N_2 : 0,513 cm³ à 24° sous 747 mm, soit 5,71% N;
Subst. 22,30 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 4,12 cm³, soit 29,6% Br;
Calculé pour $C_8H_8O_2NBrS$: 36,61% C; 3,02% H; 5,33% N; 30,2% Br.

b) amino-2 bromo-4 phényléthylsulfure



La réduction du dérivé nitré se fait avec un rendement de 87%. La base est un liquide huileux jaune P_{15} 169,5-170°C.

Le chlorhydrate, cristallisé dans l'acide chlorhydrique 2N, fond en se décomposant à 182°C.

Analyse : Subst. 10,700 mg, CO_2 : 16,180 mg, soit 41,25% C;
H_2O : 4,115 mg, soit 4,30% C;
Subst. 4,980 mg, N_2 : 0,278 cm³ à 24° sous 747 mm, soit 6,30% N;
Subst. 31,20 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 10,90 cm³, soit 34,4% Br;
Calculé pour $C_8H_{10}NBrS$: 41,40% C; 4,31% H; 6,04% N; 34,5% Br.

Bibliographie page : 84

Dérivé benzoylé. Cristallise dans la ligroïne en fines aiguilles incolores. PF 83,5-85,5°C.

Analyse : Subst. 6,562 mg, CO_2: 12,480 mg, soit 55,49% C;
H_2O: 2,500 mg, soit 4,59% H;
Subst. 7,445 mg, N_2 : 0,270 cm³ à 24° sous 744 mm, soit 5,99% N;
Subst. 21,87 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 5,18 cm³, soit 25,5%
Calculé pour $C_{15}H_{14}ONBrS$: 53,5% C; 4,17% H; 4,17% N; 25,8% Br.

c) colorant

L'amine est facilement diazotable; le diazoïque, soluble dans l'eau, copule énergiquement. Le colorant est insoluble dans l'eau. Cristallisé dans l'acide acétique, il forme de petites paillettes rouge-brun à reflets verdâtres qui fondent à 161-162°C.

Analyse :
Trouvé : 55,78% C; 3,74% H; 4,4% C; 7,35% N; 20,4% Br; 8,4% S.
Calculé pour :
$C_{18}H_{15}ON_2BrS$: 55,83% C; 3,88% H; 4,14% C; 7,24% N; 20,6% Br; 8,27% S.

Essai de chromage

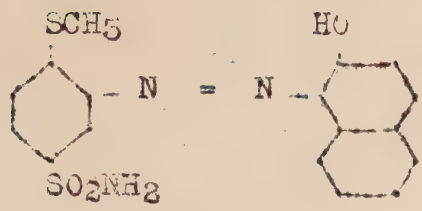
Nous avons chauffé à reflux pendant 24 h. une solution de 0,01 mol. (3,9 g.) de colorant dans 80 cm³ de pyridine avec une solution de 0,01 mol. de chlorure de chrome $CrCl_3.6H_2O$ dans le même solvant. Nous n'avons pas constaté de chromage.

Essai de cuivrage

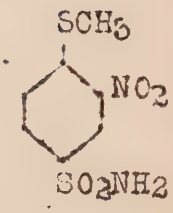
On chauffe pendant 3 heures à reflux une solution de 0,01 mol. (3,9 g.) de colorant dans 80 cm³ de pyridine avec une solution de 0,01 mol. (2,5 g.) de sulfate de cuivre dans 10 cm³ d'eau. La nuance vire rapidement du rouge violacé au brun-violacé. On dilue avec un peu d'eau et on laisse refroidir. Il se sépare une poudre microcristalline vert-foncé d'aspect métallique; après cristallisation dans le benzène elle fond à 199,5°C.

Analyse : Subst. 6,431 mg, N_2 : 0,304 cm³ à 26° sous 750 mm soit 5,33 % N.
Subst. 24,91 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 2,5 cm³, soit [illegible] %
Trouvé: 6,1 % Cu
Calculé pour $C_{36}H_{28}O_2N_4S_2Br_2Cu.2C_3H_6$:
5,55 % N; 16,1 % Br; 6,4 % Cu .

Bibliographie page : 84



a) <u>Le nitro-3 aminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure</u>



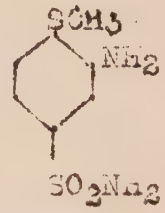
a été obtenu avec un rendement de 77% selon la méthode B. C'est une poudre jaune microcristalline qui fond à 223°C après cristallisation dans l'acide acétique glacial.

Analyse :

Subst. 6,470 mg, N_2 : 0,655 cm³ à 25° sous 748 mm soit II,40 % N

Calculé pour $C_7H_8O_4N_2S_2$: II,30 % N.

b) <u>amino-3 aminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure</u>



Cristallisée dans l'eau, la base se présente sous forme de fines aiguilles incolores. PF. I25-I27°C. Rendement : 87%.

Analyse :

Subst. 6,460 mg, N_2 : 0,750 cm³ à 26° sous 748 mm soit I3,04 % N

Calculé pour $C_7H_{10}O_2N_2S_2$: I2,84 % N.

Le dérivé acétylé cristallise dans un mélange benzène + alcool en fines aiguilles incolores. PF. I59,5-I60,5°C.

Analyse :

Subst. 7,I42 mg, N_2 : 0,680 cm³ à 26° sous 748 mm soit I0,70 % N.

Calculé pour $C_9H_{12}O_3N_2S_2$: I0,76 % N.

Bibliographie page : 8[illegible]

Le dérivé benzoylé a également l'aspect de fines aiguilles soyeuses incolores de PF:189,5-190°C, après cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

Subst. 5,555 mg, N_2 : 0,429 cm3 à 27° sous 750 mm soit 8,68 % N

Calculé pour $C_{14}H_{14}O_3N_2S_2$: 8,69 % N.

c) colorant

La diazotation de la base est assez lente; le diazo est soluble dans l'eau, il copule rapidement avec le β-naphtol.

Cristallisé dans la pyridine, le colorant se présente sous forme de très petites aiguilles soyeuses écarlates.
PF : 215-216,5°C.

Analyse :

Subst. 5,447 mg, N_2 : 0,564 cm3 à 25° sous 750 mm soit 11,68 % N

Calculé pour $C_{17}H_{15}O_3N_3S_2$: 11,26 % N.

Essai de chromage.

A la solution bouillante de 0,01 mol. (3,8 g.) de colorant dans 100 cm3 de pyridine, on ajoute 0,01 mol. de chlorure de chrome $CrCl_3.6H_2O$ (2,7 g.). Après 15 h. d'ébullition, on ne constate aucun changement de nuance de la solution initiale. On laisse refroidir, essore, lave à l'eau. Le produit fond à 215-217°C: le chrome n'a pas réagi avec le colorant.

Essai de cuivrage.

Si on remplace le sel de chrome, dans les mêmes conditions, par 0,01 mol. (3,5 g.) de sulfate de cuivre, on remarque que la nuance vire au brun. Après 10 h. d'ébullition, on laisse refroidir, essore et lave à l'eau pour éliminer les composés pyridiniques du cuivre.

Le dérivé cuivré du colorant apparaît sous forme de petites aiguilles brunes à reflets verdâtres que l'on peut cristal. dans la pyridine. Il n'est pas fondu à 260°C.

Bibliographie page : 84

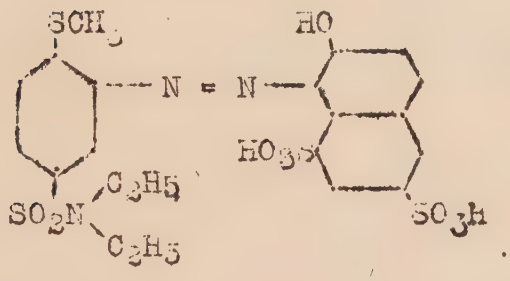
Analyse :

Subst. 7,485 mg, N_2 : 0,760 cm3 à 26° sous 750 mm soit II,45 % N

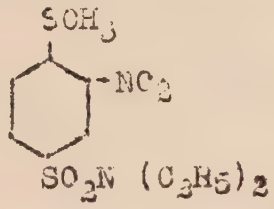
Trouvé: 6,9 % Cu

Calculé pour $C_{34}H_{28}O_6N_6S_4Cu.\ C_5H_5N$: I0,93 % N; 7,09 % Cu

---



a) <u>nitro-2 diéthylaminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure</u>



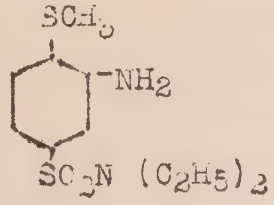
Ce dérivé se prépare selon la méthode B. Après cristallisation dans l'alcool, il a l'aspect d'une poudre microcristalline jaune d'or qui fond à I46,5-I47°C. Rendement 77,5%.

Analyse :

Subst. 7,II4 mg, N_2 : 0,598 cm3 à 26° sous 748 mm soit 9,48 % N

Calculé pour $C_{II}H_{I6}O_4N_2S_2$: 9,2I % N.

b) <u>amino-2 diéthylaminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure</u>



L'amine cristallise dans l'alcool en gros cristaux légèrement ocres. PF : III-II2,5°C.

Analyse :

Subst. 6,297 mg, N_2 : 0,565 cm3 à 26° sous 750 mm soit 10,12 % N

Calculé pour $C_{11}H_{18}O_2N_2S_2$: 10,21 % N.

Le dérivé acétylé forme de gros cristaux incolores après cristallisation dans l'alcool. PF : 113-118,5°C.

Analyse :

Trouvé : 8,33 % N; 20,0 % S

Calculé pour $C_{13}H_{20}O_3N_2S_2$: 8,86 % N; 20,25 % S

c) colorant

L'amine se diazote bien et la solution du diazo, colorée en orangé, copule énergiquement avec le sel G. On sépare le colorant par salage. Après cristallisation dans de l'eau salée à 10%, le sel de sodium du colorant se présente à l'état de courtes aiguilles écarlates agglomérées en petits faisceaux. Il est très soluble dans l'eau.

Analyse :

Trouvé : 6,87 % N.

Calculé pour $C_{21}H_{21}O_9N_3S_4Na_2$: 6,64 % N.

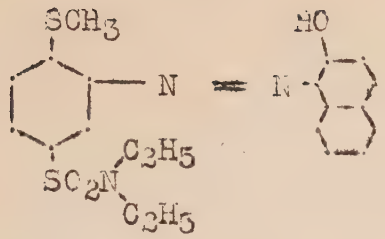
Essai de chromage

On dissout 0,05 mol. (33 g.) de colorant dans 125 cm3 d'eau chaude et on amène au pH 1,9 au moyen d'acide sulfurique 50°Bé. On ajoute alors 0,03 mol. de Cr_2O_3 sous forme d'hydroxyde de chrome fraîchement préparé que l'on dissout dans 18 g. d'acide sulfurique 50°Bé et 13 cm3 d'eau. On complète à 200 cm3 et on chauffe en tube scellé

2 h. à 130°C
et 3 h. à 135°C

On essore le produit qui a cristallisé : il ne contient pas de chrome et n'est autre que le colorant initial.

Bibliographie page [illegible]



Par copulation du diazo de l'amino-2 diéthylaminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure avec le β-naphtol, on obtient un colorant rouge vif, insoluble dans l'eau. Après cristallisation dans l'acide acétique, il se présente en petites aiguilles rouges très brillantes. PF : 173-174°C.

Analyse : Subst. 6,382 mg, N_2 : 0,553 cm3 à 25° sous 748 mm soit 9,74 % N

Calculé pour $C_{21}H_{24}O_3N_3S_2$: 9,76 % N

Essais de chromage.

Dans une suspension de 0,01 mol. (4 g.) de colorant dans 30 cm3 d'alcool et 30 cm3 d'eau on introduit 0,01 mol. d'hydroxyde de chrome fraîchement précipité et préalablement dissous dans 5 cm3 d'acide formique 80%. On maintient à 125° pendant 6 h. en tube scellé. Il n'y a pas de changement de la nuance et le colorant de départ se retrouve souillé de traces de goudrons en fin d'opération.

Nous avons essayé, sans plus de succès, d'ajouter à la solution bouillante de 0,01 mol. (4 g.) de colorant dans 30 cm3 de pyridine, 0,01 mol. (2,7 g.) de chlorure de chrome $CrCl_3$ dans 25 cm3 de pyridine et de chauffer 24 h.

Essais de cuivrage.

Si on chauffe une solution de 0,01 mol. (4,0 g.) de colorant dans 50 cm3 de pyridine avec une solution de 0,01 mol (2,5 g.) de sulfate de cuivre dans 5 cm3 de pyridine et 5 cm3 d'eau, on constate un rapide changement de la nuance qui passe du rouge au brun. Après 4 h. d'ébullition, on laisse refroidir et les petites aiguilles brunes séparées (3,5 g.) sont lavées avec un peu de pyridine puis de l'eau. On cristallise finalement dans la pyridine. PF : 212°

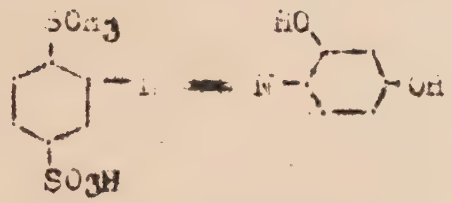
Bibliographie page : 84

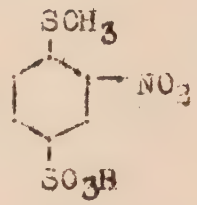
Analyse : Trouvé : 5,2 % Cu

Subst. 7,350 mg, N_2 : 0,639 cm3 à 27° sous 750 mm
soit 9,79 % N

Calculé pour $C_{42}H_{44}O_6N_6S_4Cu.C_5H_5N$: 9,61 % N; 6,3 % Cu

Le même dérivé a été obtenu en traitant 5 heures à l'ébullition une solution de 0,01 mol. (4 g.) de colorant dans 50 cm3 d'acide acétique glacial avec une solution de 0,01 mol. de CuO (0,8 g.) dans 25 cm3 d'acide acétique.





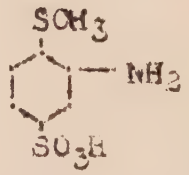
a) <u>nitro-2 sulfo-4 phénylméthylsulfure</u>

Ce dérivé se prépare selon la méthode B. Le sel de sodium de l'acide sulfonique peut être cristallisé dans l'eau salée à 10%; il se présente sous forme d'une poudre jaune citron.

Analyse :

Subst. 5,265 mg, N_2 : 0,252 cm3 à 26° sous 748 mm
soit 4,95 % N

Calculé pour $C_7H_6O_5NS_2Na$: 5,16 % N.



b) <u>amino-2 sulfo-4 phénylméthylsulfure</u>

Après réduction du dérivé nitré, on essore les boues de fer et concentre le filtrat. Par addition d'eau salée, le sel de sodium de l'acide sulfonique est relargué sous forme de paillettes légèrement colorées en rose. L'amine peut être cristallisée soit dans l'alcool 50%, soit dans l'eau salée à 10%.

Bibliographie page : 84

Analyse :

Subst. 5,583 mg, N_2 : 0,288 cm3 à 26° sous 750 mm
soit 5,77 % N
Calculé pour $C_7H_8O_5N_2Na$: 5,80 % N.

c) colorant

Le diazoïque est partiellement insoluble dans l'eau; il copule rapidement avec la résorcine. On sépare le colorant par salage. Le sel de sodium cristallise dans l'eau salée à 10% en une poudre cristalline brune.

Analyse :

Subst. 7,588 mg, N_2 : 0,480 cm3 à 26° sous 748 mm.
soit 7,II % N
Calculé pour $C_{13}H_{11}O_5N_2SO_3Na$: 7,52 % N

Essai de chromage.

On dissout 0,01 mol. (5,7 g.) de sel de sodium du colorant dans 75 cm3 d'alcool 50%, ajoute une pâte de 0,01 mol. d'hydroxyde de chrome et 0,01 mol. de soude caustique dans 25 cm3 d'eau, et on chauffe 24 h. à reflux. Il n'y a aucun changement de la nuance; le colorant séparé ne contient pas de chrome. La teinture montre qu'il est identique au colorant de départ.

Cuivrage.

Nous avons suivi pour le cuivrage du colorant les indications du procédé allemand de fabrication du BROT IGANOL OGG (complexe de cuivre du colorant obtenu par copulation du diazo de l'acide amino-2 méthoxy-1 benzènesulfonique-4 avec la résorcine)

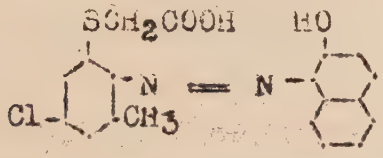
On dissout 0,0133 mol. (4,5 g.) de colorant dans 95 cm3 d'eau et 4,5 cm3 d'ammoniaque à 20%, à 73°C. On ajoute 0,0133 mol. (3,3 g.) de sulfate de cuivre cristallisé et on maintient 2 h. à 75° en agitant. La nuance passe rapidement de l'orangé-rouge au brun-foncé et il se sépare une poudre brune. On laisse refroidir, amène à + 5°C par addition de glace et neutralise avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le complexe est essoré et cristallisé dans l'acide acétique à 50%. Il se présente alors en gros cristaux noirs à facettes brillantes.

Bibliographie page : 84

Analyse : Subst. 7,859 mg, N_2 : 0,4[illegible]I cm3 à 27° sous 750 mm soit 6,30 % N.

Trouvé: I3,I % Cu

Calculé pour $C_{26}H_{20}O_{10}N_4S_4\ Cu_2 . 6H_2O$: 6,I4 % N; I3,9 % Cu



L'amine de départ a été préparée selon les indications du D.R.P. 534822 (30).

Par diazotation et copulation avec du β-naphtol, on obtient le colorant, qui, après cristallisation dans l'acide acétique glacial, se présente en petites aiguilles brunes fondant à 2I7°C.

Analyse :

Subst. 5,580 mg, N_2 : 0,360 cm3 à 26° sous 748 mm soit 7,25 % N

Calculé pour $C_{I9}H_{I5}O_3N_2ClS$: 7,24 % N.

Cuivrage.

On dissout 0,0I mol. (3,9 g.) de colorant dans 75 cm3 d'alcool et 5 cm3 de soude caustique 2N et on ajoute une solution de 0,0I mol. (2,5 g.) de sulfate de cuivre et 0,0I mol. (I,4 g.) d'acétate de sodium cristallisé dans 25 cm3 d'eau. La nuance de la solution vire au violet avec des reflets mordorés. On maintient 2 h. à reflux et on essore le complexe qui s'est séparé. Il est très soluble dans la pyridine, assez soluble dans le nitrobenzène chaud et l'acide acétique glacial mais il est insoluble dans la plupart des autres solvants. PF 268°

Analyse :

Subst. 5,577 mg, N_2 : 0, 3I4 cm3 à 26° sous 750 mm soit 6,35 % N.

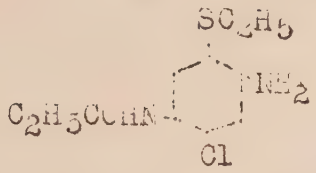
Subst. 2I,77 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 2,30 cm3 soit 7,5 % Cl

Trouvé: I3,2 % Cu

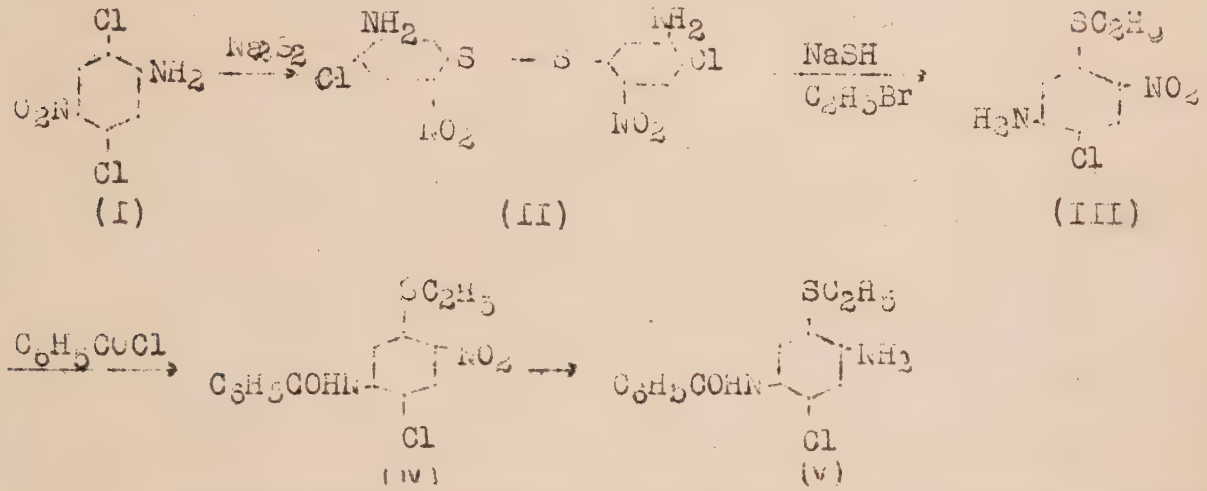
Calculé pour $C_{I9}H_{I3}O_3N_2ClSCu$:
5,98 % N; 7,7 % Cl; I3,8 % Cu

Bibliographie page : 84

Amino-2 chloro-4 benzoylamino-5 phényléthylsulfure



Nous avons préparé ce dérivé suivant le schéma :



La dichloro-2-5 nitro-4 aniline (I) a été obtenue selon CHISTON (26) par nitration du dérivé acétylé de la dichloro-2-5 aniline et saponification du groupe acétyle.

On dissout 0,2 mol. (41,5 g.) de (I) dans 250 cmc d'alcool chaud et on ajoute par petites fractions une solution de 0,1 mol. de disulfure de sodium (24 g. $Na_2S \cdot 9H_2O$ + 3,2 g. S) dans 500 cmc d'alcool. La réaction est assez vive et il se sépare un précipité brun. On maintient l'ébullition encore 2 h., essore, lave avec un peu d'alcool puis avec de l'eau pour éliminer le chlorure de sodium. Rendement 85% en produit (II).

Le produit brut charbonne à 350°; il est insoluble dans la plupart des solvants usuels mais tres soluble dans la pyridine. Nous l'avons purifié par dissolution dans un mélange chaud de ligroïne et de pyridine; on obtient ainsi par refroidissement une poudre jaune microcristalline qui se décompose à 241°C en charbonnant.

Analyse : Subst. 7,212 mg; N_2 : 0,844 cmc à 24° sous 744 mm, soit 13,43% N.
Subst. 29,50 mg; $AgNO_3$ 0,02 N : 7,15 cmc, soit 17,4% Cl
Calculé pour $C_{12}H_{10}O_4N_4Cl_2S_2$: 13,77% N; 17,45% Cl.

Le nitro-3 chloro-4 amino-5 phényléthylsulfure (III) se prepare à partir du disulfure (II) d'après la méthode ... Il est constitué par de petites aiguilles jaunes qui fondent

à 157,5-158°C après cristallisation dans l'alcool. Rendement :

Analyse : Subst. 5,500 mg; CO_2 : 8,365 mg, soit 41,47% C;
H_2O : 1,990 mg, soit 4,04% H;
Subst. 7,248 mg; N_2 : 0,789 cmc à 24° sous 744 mm, soit 13,20% N;
Subst. 26,03 mg; $AgNO_3$ 0,03 N : 5,53 cmc soit 15,1% Cl
Calc. $C_8H_9O_2N_2Cl_3$: 41,4% C; 3,86% H; 12,53% N; 15,1% Cl.

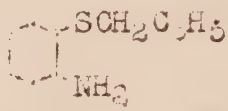
Le dérivé benzoylé (IV) s'obtient par action du chlorure de benzoyle en milieu pyridinique sur l'amine (III). C'est une poudre jaune qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 148-149,5°C.

Analyse :
Trouvé :
53,88% C; 3,71% H; 14,3% O; 8,06% N; 10,9% Cl; 9,7% S.
Calculé pour $C_{15}H_{13}O_3N_2ClS$:
53,50% C; 3,86% H; 14,25% O; 8,32% N; 10,53% Cl; 9,5% S.

Le benzoylamino-5 chloro-4 amino-2 phényléthylsulfure (V) s'obtient par réduction du dérivé nitré IV par le fer et l'eau en présence de toluène. La couche toluénique est décantée et on précipite la base sous forme de chlorhydrate par addition d'acide chlorhydrique 4N. Le chlorhydrate peut être cristallisé dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique 2N. PF : [illegible]

Analyse (du chlorhydrate)
Trouvé :
53,03% C; 4,60% H; 5,5% O; 8,19% N; 20,6% Cl; 9,3% S.
Calculé pour $C_{15}H_{16}O_2N_2Cl_2S$:
53,50% C; 4,66% H; 4,66% O; 8,16% N; 20,6% Cl; 9,53% S.

Amino-2 phénylbenzylsulfure



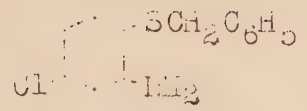
a) Le nitro-2 phénylbenzylsulfure a été préparé selon la méthode avec un rendement de 62%. Le point de fusion : 82-83°C est conforme aux indications de la littérature (13)

b) La réduction par le fer et l'eau conduit à l'amine avec un rendement de 87%. PF : 45°C (13)

Diazotation.

On dissout à chaud 0,01 mol. (2,1 g.) de base dans 25 cmc d'acide chlorhydrique N, coule sur glace et ajoute goutte à goutte en agitant 10 cmc de solution de nitrite de sodium N. Chaque goutte provoque une coloration jaune de la solution, qui disparait rapidement. On voit alors se former un précipité blanc floconneux qu'on essore, sèche et cristallise dans la ligroïne (PE : 30-40°) PF : 38,5-39°. PF du mélange avec le benzothio-1 diazol-2-3 : 38,5-39°.

Chloro-4 amino-3 phénylbenzylsulfure



a) Le chloro-4 nitro-2 phénylbenzylsulfure s'obtient selon la méthode A. Après cristallisation dans la ligroïne, il se présente sous forme de paillettes jaunes de PF : 132-132,5°C. Rendement 91%.

Analyse : Subst. 5,860 mg, CO_2 : 11,960 mg soit 55,65% C;
H_2O : 1,930 mg soit 5,68% H;
Subst. 7,237 mg, N_2 : 0,323 cm3 à 24° sous 747 mm soit 5,02% N;
Subst. 35,60 mg, $AgNO_3$ 0,02N : 5,99 cm3, soit 12,8%
Calculé pour $C_{13}H_{10}O_2NClS$: 55,80% C; 3,58% H; 5,01% N; 12,7% Cl.

b) La réduction du dérivé nitré se fait en présence de toluène; on précipite la base sous forme de chlorhydrate en faisant arriver un courant de gaz chlorhydrique gazeux par un orifice très large dans la solution toluénique. On traite le chlorhydrate par un grand exces de soude caustique 2N chaude et on cristallise l'amine dans du méthanol 70%. PF : 53-54°C. Rendement : 91%. Le chlorhydrate peut être cristallisé dans l'acide chlorhydrique 2N. PF : 153-154°C avec décomposition.

Analyse : Subst. 4,860 mg, CO_2 : 11,305 mg soit 62,87% C;
H_2O : 2,120 mg soit 4,88% H;
Subst. 8,053 mg, N_2 : 0,389 cm3 à 24° sous 747 mm soit 5,42% N;
Subst. 26,31 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 5,30 cm3 soit 14,3%
Calculé pour $C_{13}H_{12}NClS$: 62,51% C; 4,81% H; 5,61% N; 14,2% Cl.

Dérivé acétylé. Aiguilles incolores après cristallisation dans l'acide acétique 50%. PF : 88°C.

Analyse : Subst. 6,490 mg, CO_2 : 14,705 mg soit 61,78% C;
H_2O : 2,860 mg soit 4,87% H;
Subst. 25,35 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 4,35 cm3 soit 12,0%
Calculé pour $C_{15}H_{12}ONClS$: 61,80% C; 4,80% H; 12,19% Cl

Diazotation.

Quand on diazote une solution diluée de la base dans l'acide chlorhydrique, on constate que chaque goutte de solution de nitrite de sodium provoque une légère coloration jaune pâle disparaissant aussitôt. Il se sépare un précipité blanc floconneux que nous avons identifié comme étant le chloro-5 benzothio-1 diazol-2-3 PF : 107,5°C. Les eaux mères ne copulent pas : il n'y a pas de coloration avec sel R ou avec la résorcine.

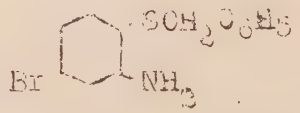
Bibliographie page: 84

Nous avons alors diazoté en milieu de solvant organique d'après la méthode de HANTZSCH (14).

On dissout 0,01 mol. (2,5 g) d'amine dans 10 cm3 d'acide acétique glacial chaud et on ajoute 1 cm3 d'acide sulfurique concentré. Le sulfate de la base précipite par refroidissement. On diazote à l'aide de 1,2 g. de nitrite d'amyle à + 5°C. Au fur et à mesure de l'addition de nitrite, le sulfate passe en solution. Après un repos de quelques minutes, on voit apparaître de belles aiguilles incolores puis la solution se prend en masse. On essore, lave avec un peu d'acide acétique et sèche à l'air sur papier filtre (1,2 g.). Le filtrat ne donne pas de réactions colorées avec les copulants et le précipité ne possède aucune propriété des composés diazoïques. PF: 106-107°. Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 107,5°C. PF du mélange avec le chloro-5 benzothio-1 diazol-2-3: 107,5°C.

Nous avons également diazoté cette base suivant la méthode décrite par O. de MILT et V.ZANDT (15). On laisse couler lentement une solution de 0,033 mol. (8,5 g.) de la base dans 22 cm3 de pyridine dans de l'acide nitrosylsulfurique refroidi (100 cm3 d'acide sulfurique, 32 cm3 d'eau, 4,8 g. de nitrite de sodium). La liqueur résultante ne copule pas avec les naphtols; par dilution avec de l'eau, il se sépare un précipité crémeux (4,8 g.) que nous avons identifié avec le chloro-5 benzothio-1 diazol-2-3. Les eaux mères sentent fortement l'alcool benzylique.

Bromo-4 amino-2 phénylbenzylsulfure



a) Le bromo-4 nitro-2 phénylbenzylsulfure a été obtenu selon la méthode A. Cristallisé dans la ligroïne, il apparaît sous forme d'aiguilles jaunes de PF: 131-131,5°C. Rendement: 78 %

Analyse : Subst. 8,000 mg , CO_2 : 14,078 mg soit 47,98 % C;
H_2O 2,310 mg soit 3,23 % H; [illegible]
Subst. 6,745 mg N_2 : 0,256 cm3 à 21° sous 744mm. soit [illegible]
Subst.28,79 mg $AgNO_3$ 0,02N : 4,39 cm3 soit 34,7 % Br;
Calculé pour $C_{13}H_{10}O_2NBrS$: 48,1% C; 3,08% H ; 4,32% N
24,7% Br.

b) L'amine obtenue par réduction du dérivé nitré précédent se présente, après cristallisation dans la ligroïne, à l'état de fines aiguilles soyeuses, assemblées en petits paquets. PF: 54-55,5°C. Rendement: 82 %.

Analyse: Subst. 5,820 mg , CO_2 : 10,640 mg soit 52,56 % C;
H_2O : 2,180 mg soit 4,41 % H;
Subst. 5,516 mg ,N_2 : 0,241 cm3 à 24° sous 744 mm.
soit 4,91 % N;
Subst.27,93 mg, $AgNO_3$ 0,02N : 4,85 cm3 soit 28,1 % Br
Calculé pour $C_{13}H_{12}NBrS$: 53,0 % C; 4,08 %H; 4,76 %N
27,2 % Br

Bibliographie page : 84

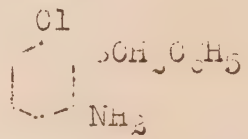
Dérivé benzoylé Cristallisé dans l'alcool absolu, fines aiguilles incolores. PF : 38-39°C.

Analyse :
Trouvé :
60,38% C; 3,98% H; 4,3% O; 3,63% N; 20,3% Br.
Calculé pour $C_{20}H_{16}ONBrS$:
60,35% C; 4,02% H; 4,02% O; 3,52% N; 20,3% Br.

Diazotation.

Nous avons diazoté cette amine en solution acétique par le nitrite d'amyle. 0,01 mol. (2,9 g.) sont dissous dans 10 cm3 d'acide acétique glacial chaud et 1 cm3 d'acide sulfurique concentré. Par refroidissement le sulfate précipite. En ajoutant 0,01 mol. de nitrite d'amyle, le précipité repasse en solution et il apparait au bout de quelques minutes des aiguilles incolores très abondantes. On essore, lave avec un peu d'acide acétique et on sèche à l'air (1,7 g.). Cristallisé dans l'alcool, le produit fond à 110°. PF du mélange avec le bromo-5 benzothio-1 diazol-2-, 110°. HODGSON et DODGSON (4) indiquent 107°.

Chloro-6 amino-2 phénylbenzylsulfure



a) Le chloro-6 nitro-2 phénylbenzylsulfure s'obtient selon la méthode B par action du benzylthiol sur le dichloro-2-5 nitrobenzene (+). Il se présente sous forme d'une poudre microcristalline jaune-citron. PF : 62°. Rendement : 56%.

Analyse :
Trouvé :
58,08% C; 3,55% H; 11,4% O; 4,87% N; 13,0% Cl; 11,1% S.
Calculé pour $C_{13}H_{10}O_2NClS$:
55,80% C; 3,58% H; 11,45% O; 5,01% N; 12,70% Cl; 11,45% S.

b) L'amine a été préparée par réduction au moyen de fer; c'est une huile légèrement colorée de P_{15} : 333°. Rendement : 72%.

Analyse :
Trouvé :
63,23% C; 4,72% H; 5,72% N; 14,3% Cl; 12,7% S.
Calculé pour $C_{13}H_{12}NClS$:
63,51% C; 4,81% H; 5,61% N; 14,21% Cl; 12,81% S.

(+) Un échantillon de ce dérivé a été mis gracieusement à notre disposition par l'Administration Française de l'IG FARBEN à Ludwigshafen que nous remercions ici. Nous en avons également préparé une petite quantité en suivant le mode opératoire indiqué par HOLLEMANN (15) et nous avons constaté l'identité des 2 produits. Le disulfure de sodium en solution alcoolique ne réagit pas avec le dichloronitrobenzene; nous n'avons pas pu préparer le disulfure correspondant.

Dérivé acétylé Fines aiguilles incolores fondant à 101-103°C après cristallisation dans l'alcool.

Analyse : Subst. 8,185 mg, N_2 : 0,362 cm3 à 26° sous 750 mm soit 4,98 % N
Subst. 24,00 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 4,25 cm3 soit 12,6 %
Calculé pour $C_{15}H_{14}ONClS$: 4,81 % N; 12,2 % Cl.

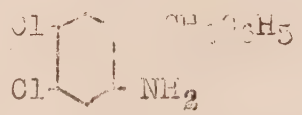
Diazotation.

Nous avons effectué la diazotation en milieu acétique par le nitrite d'amyle. Le sulfate de la base est soluble dans l'acide acétique froid et le diazosulfure ne précipite pas. Nous avons alors neutralisé par de la soude caustique, extrait à l'éther, desséché l'extrait éthéré à l'aide de chlorure de calcium et sublimé le résidu après avoir chassé l'éther. Il se forme aussi de fines aiguilles incolores qui fondent à 80,5°C.

Analyse : Subst. 4,720 mg; N_2 : 0,720 cm3 à 26° sous 750 mm soit 17,20 % N
Subst. 23,54 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 6,85 cm3 soit 20,8 %
Calculé pour $C_6H_3N_2SCl$: 16,42 % N; 18,80 % Cl

Quand on diazote en milieu d'acide chlorhydrique N (le chlorhydrate de la base est soluble à chaud et précipite par refroidissement), chaque goutte de solution de nitrite de sodium provoque une faible coloration jaune disparaissant aussitôt; il se sépare alors le chloro-6 benzothio-1 diazol-2-3 en flocons blancs.

Dichloro-4-5 amino-2 phénylbenzylsulfure



a) Le dichloro-4-5 nitro-2 phénylbenzylsulfure se prépare selon la méthode B par action du benzylthiol sur le dichloro-4-5 dinitro-1-2 benzène (17). Le thioéther a l'aspect d'une poudre jaune de PF: 101-101,5°C après cristallisation dans l'alcool. Rendement : 54%.

Analyse :
Trouvé :
50,06% C; 2,99% H; 10,[illegible]% O; [illegible],08% N; 21,[illegible]% Cl; 10,1% S.
Calculé pour $C_{13}H_9O_2NCl_2S$:
49,70% C; 2,87% H; 10,[illegible]% O; 4,46% N; 22,[illegible]% Cl; 10,2% S.

b) L'amine se prépare en fines aiguilles [illegible] ocres fondant à 72° après cristallisation dans l'acide acétique à 50%. Rendement : 83%.

Bibliographie page : 84

Analyse :
Trouvé :
54,93% C; 4,37% H; 5,10% N; 24,9 % Cl
Calculé pour $C_{13}H_{11}NCl_{2}S$:
54,95% C; 3,88% H; 4,95% N; 25,0% Cl.

Diazotation.

La diazotation en milieu d'acide acétique glacial conduit à un diazosulfure insoluble que nous avons cristallisé dans l'alcool. Ce sont de fines aiguilles soyeuses incolores fondant à 123°C.

Analyse : Subst. 4,827 mg, N_2 : 0,603 cm3 à 26° sous 750 mm soit 14,13 % N.
Subst. 25,44 mg, $AgNO_3$ 0,02 N : 11,00 cm3 soit 35,5 % Cl
Calculé pour $C_{13}H_{9}N_{2}Cl_{2}S$: 13,65 % N; 34,63 % Cl.

CHAPITRE III

Etude de la copulation des thiophénols et des thiophénoléthers

Nous avons préparé suivant les méthodes connues (17) des solutions ou suspensions aqueuses des sels de diazonium des amines suivantes :

a) acide amino-1 naphtol-2 sulfonique-4
b) nitro-3 anisidine
c) nitro-4 aniline
d) Dinitro-2-4 aniline

que nous avons coulées dans des solutions de β-thionaphtolate de sodium en présence de carbonate de soude.

Le β-Thionaphtol s'obtient aisément par réduction du chlorure de β Naphtalènesulfonyle à l'aide du zinc et d'acide sulfurique dilué selon BOURGEOIS (18). Il distille sous vide sous 17 mm. à 15[illegible]. Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 81°C.

Le diazoïque a) ne réagit pas avec le β-thionaphtol; on n'observe ni coloration, ni précipité coloré, même après [illegible] heures de réaction. Le diazo n'a pas été décomposé car la solution donne encore une tache rouge avec une touche de β-naphtol.

Le diazoïque b) est absorbé tres rapidement; il se sépare un précipité microcristallin jaune d'or qui se transforme presque aussitôt en un goudron brun avec dégagement gazeux. Le précipité essoré est très spongieux; nous n'avons pas réussi à le caractériser.

Le diazoïque c) réagit aussi très rapidement; le précipité cristallin orangé qui se forme peut être essoré sans décomposition. Toutefois, en le séchant sur porcelaine poreuse, il devie pâteux après 24 heures, et se transforme au bout de quelques jour en un goudron brun spongieux, dans lequel nous n'avons pu identifier aucun produit défini. Si on chauffe le précipité immédiateme dans un solvant (alcool ou acide acétique), il se dissout et on note un dégagement gazeux; par dilution de la solution avec de l'eau, il se sépare un goudron.

Le diazoïque d) par contre, donne un précipité stable que nous avons séché à l'air sur papier filtre. Il se présente sous forme de petits grumeaux (PF : II0° avec dégagement gazeux) composés de grains orangés pointillés de rouge, ces derniers laissant supposer qu'il s'est formé de petites quantités d'azoïq par copulation. Nous avons repris cet essai en opérant en milieu acétique : on prépare une solution de sulfate de dinitro-2-4 benzènediazonium dans l'acide acétique glacial (à partir de 5 g. = 0,0273 mol. de dinitro-2-4 aniline d'après le mode opératoire indiqué plus loin) et on ajoute une solution de 4,5 g. (0,028 mol.) de β-thionaphtol dans le même solvant. La solution se colore aussitôt en rouge sombre et au bout de quelques heures il se sépare un abondant précipité orangé-rouge. On essore, lave avec un peu d'acide acétique glacial et sèche à l'air sur papier filtre (7,I g.), PF : II0° avec dégagement gazeux. Le précipité est, là encore, formé de petits grumeaux orangés et de petits grai rouges.

On chauffe I g. de produit avec I5 cm3 d'acide acétique : il se dissout; on maintient I heure à reflux; la nuance de la solution passe du jaune au brun foncé. Après refroidissement, on dilue avec de l'eau et cristallise le précipité jaunâtre [illegible] : II5-I2[illegible]° qui n'a plus tr[illegible] l'acide acétique [illegible] PF I48,5°.
Nous avons identifié ce produit avec le dinitro-2-4 phényl naphty 2 sulfure (que nous avons obtenu par action du dinitro-2-4 chlorobenzène sur le β-thionaphtalate de sodium en solution alcoolique poudre cristalline jaune fondant aussi à I48,5°C après cristallisation dans l'acide acétique 80%.

Analyse :

Trouvé : 8,52 % N; 9,6 % S
Calculé pour $C_{I6}H_{I0}O_4N_2S$: 8,60 % N; 9,82 % S

Bibliographie page [illegible]

Emploi des thioéthers comme copulants

Nous avons engagé les sulfures suivants :

α-Naphtylméthylsulfure	PE_{-9} :	I69,5-I70°C	(20)
α-Naphtylbenzylsulfure	PF :	80-80,5°C	(20)
β-Naphtylméthylsulfure	PF :	59,5-60°C	(2I)
β-Naphtylbenzylsulfure	PF :	92,5-93°C	

Les dérivés méthylés ont été préparés par action du sulfate de méthyle sur les thionaphtolates de sodium en solution alcaline; les dérivés benzylés, par action du chlorure de benzyle sur les thionaphtolates en solution alcoolique. L'α-thionaphtol s'obtient selon BOURGEOIS (I8) par réduction du chlorure d'α-naphtalène sulfonyle. Le β-naphtylbenzylsulfure n'est pas décrit dans la littérature; il se présente sous forme d'une poudre microcristalline incolore, qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 92,5-93°C. Rendement : 89%.

Analyse : Trouvé : I2,79 % S
Calculé pour $C_{17}H_{14}S$: I2,80 % S

Nous avons effectué la copulation de ces sulfures en solution acétique avec le sulfate de dinitro-2-4 benzènediazonium selon le procédé décrit par K.H. MEYER (22) :

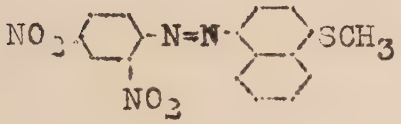
5 g. (0,0273 mol.) de dinitro-2-4 aniline sont dissous dans 50 cm3 d'acide acétique glacial chaud et 5 cm3 d'acide sulfurique concentré. On refroidit à 5-I0° et on ajoute du nitrite d'amyle par petites fractions jusqu'à ce que le précipité passe en solution. On dilue alors avec I00 cm3 d'éther; le diazoïque se sépare sous forme huileuse. La couche éthérée est décantée; le diazoïque est dissous dans l'acide acétique glacial (50 cm3) et on ajoute à nouveau I00 cm3 d'éther. Après une nouvelle décantation et dissolution du diazoïque dans 30 cm3 d'acide acétique glacial, on ajoute une solution de 0,0278 mol. de thioéther dans le même solvant. Le mélange se colore aussitôt en rouge sombre. Après 24 heures de repos à 5°C, on essore le précipité formé.

Si on dilue le filtrat avec de l'eau, la solution se trouble. Seul le filtrat de l'essai fait avec l'α-naphtylbenzylsulfure laisse déposer de petites quantités d'une huile brune visqueuse qui se dissout dans la soude alcoolique chaude avec une coloration bleu-foncé. Après filtration des traces d'insolubles, en acidifie il se sépare un goudron brun que nous n'avons pas réussi à identifier.

Bibliographie page 84

Les azoïques formés ont été cristallisés dans l'acide acétique glacial.

Dinitro-2-4 benzène-azo- méthylmercapto-4' naphtalène :

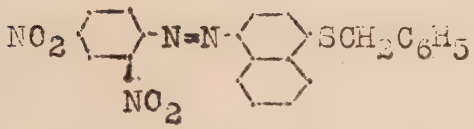


Petites aiguilles brunes très brillantes
PF : 309,5-310°C. Rendement 84%.

Analyse :

Subst. 5,899 mg, N_2 : 0,794 cm3 à 25° sous 750 mm, soit 15,
Calculé pour $C_{17}H_{12}O_4N_4S$: 15,21 % N.

Dinitro-2-4 benzène-azo- benzylmercapto-4' naphtalène :

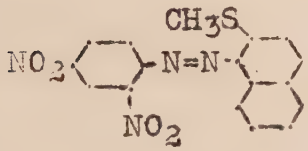


Petites aiguilles rouge-brun PF : 188°
Rendement 58%.

Analyse :

Subst. 7,762 mg, N_2 : 0,846 cm3 à 25° sous 750 mm soit 12,5
Calculé pour $C_{23}H_{16}O_4N_4S$: 12,61 % N.

Dinitro-2-4 benzène-azo- méthylmercapto-2 naphtalène :

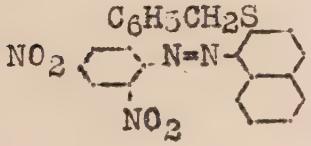


Microcristaux noirs à reflets bronzés
PF : 228-228,5°C. Rendement 72%.

Analyse :

Subst. 4,572 mg, N_2 : 0,615 cm3 à 27° sous 750 mm soit 15,11
Calculé pour $C_{17}H_{12}O_4N_4S$: 15,21 % N.

Dinitro-2-4 benzène-azo- benzylmercapto-2 naphtalène :



Paillettes violettes à reflets métalli
PF : 175-176°C. Rendement 64%.

Analyse :

Subst. 6,280 mg, N_2 : 0,686 cm3 à 26° sous 748 mm soit 12,
Calculé pour $C_{23}H_{16}O_4N_4S$ 12,61 % N.

Si on remplace les thioéthers par le β-naphtalènedisulfure[19] ou par le β-naphtalènethiocyanate (23) dans les mêmes conditions, il ne se produit ni coloration ni précipité, même apres 48 heures.

Bibliographie page 84

Nous avons préparé, selon ce même procédé, des solutions acétiques des diazoïques des amines suivantes :

Nitro-4 aniline
Nitro-5 anisidine
Nitro-4 amino-2 phénol
Chloro-4 amino-2 phényléthylsulfure

et nous avons ajouté une solution de α-naphtylméthylsulfure. Les solutions se colorent en rouge-foncé, mais il ne se forme aucun précipité. Si on dilue avec de l'eau, il se sépare du sulfure fortement coloré en rouge et souillé de goudrons.

CHAPITRE IV

I Essais de préparation d'un dérivé acétylé des o-nitrothiophénols.

Le chloro-4 nitro-2 thiophénol se prépare à l'état p à partir du disulfure correspondant selon FORSTER et REID (2 PF : 122°.

Action du chlorure d'acétyle sur le chloro-4 nitro-2 thiophéno

On fait bouillir à reflux pendant 1 heure 0,1 mol. (15,5 g.) de thiophénol avec 25 g. de chlorure d'acétyle; le thiophénol se dissout. Par refroidissement, on voit cristalliser de longu aiguilles jaunes (PF : 122°) de chloro-4 nitro-2 thiophénol ga

Action du chlorure d'acétyle sur le chloro-4 nitro-2 thiophénol en solution benzénique.

On fait bouillir 2 heures à reflux, une solution de 0,05 mol. (7,2 g.) d'o-nitrothiophénol et de 0,05 mol. (4 g.) de chlorure d'acétyle dans 75 cm3 de benzène anhydre. Après distillation d'une partie du benzène, on retrouve dans le résidu le chloro-4 nitro-2 thiophénol (6,2 g.) souillé d'un peu de disulfure.

Action du chlorure d'acétyle sur le chloro-4 nitro-2 thiophénol en solution benzénique, en présence de diméthylaniline.

Au mélange bouillant de 0,1 mol. (19 g.) de chloro-4 nitro-2 thiophénol dans 100 cm3 de benzène anhydre et de 0,1 mol. (12,1 de diméthylaniline, on ajoute lentement 0,1 mol. (7,9 g.) de chlorure d'acétyle dans 25 cm3 de benzène.

Bibliographie page : 84

La réaction est très vive; on chauffe I/2 heure à reflux, et on refroidit dans un mélange de glace et sel. Il se sépare un produit pulvérulent jaune (4 g.) qui est du thiophénol inchangé. PF : [illegible]. On observe deux couches dans le liquide : La couche inférieure (30,5 g.) est une huile visqueuse qui distille à I52-I53°C sous 27 mm et prend en masse. PF : 65-70°C. Ce produit est très hygroscopique. Il est soluble dans l'alcool et le benzène, peu soluble dans l'éther et la ligroïne. Il se dissout dans un mélange d'alcool et d'éther chaud, mais reprécipite sous forme huileuse par refroidissement. En le traitant par de l'acide sulfurique I0 N, on note un dégagement d'acide chlorhydrique et d'acide acétique; si on le traite par de la soude 5 N, il se sépare une huile que nous avons identifiée avec la diméthylaniline.

Action du chlorure d'acétyle sur le sel de sodium du Chloro-4 nitro-2 thiophénol dans le toluène anhydre.

Nous avons préparé une suspension de sel de sodium du chloro-4 nitro-2 thiophénol dans le toluène anhydre en opérant comme suit.

Dans un ballon de 500 cm3 muni d'un agitateur (soupape à mercure) réfrigérant, ampoule à robinet et tube d'arrivée d'azote, on dissout 0,I mol. (I9 g.) de chloro-4 nitro-2 thiophénol dans I75 cm3 de toluène anhydre, et on ajoute 0,I mol. d'alcoolate de sodium (2,3 g. de sodium dissous dans I5 cm3 d'alcool absolu). On maintient dans le ballon une atmosphère d'azote, pour éviter toute oxydation. On distille alors 50 cm3 de liquide que l'on remplace par 50 cm3 de toluène. Le sel de sodium forme une masse gélatineuse brune au sein du toluène. On recommence la distillation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace d'alcool (ce que l'on vérifie en introduisant dans une prise du distillat un fragment de fil de sodium); on ajoute 0,I3 mol. (I0 g.) de chlorure d'acétyle dans I0 cm3 de toluène. La couleur brune s'éclaircit un peu, le gel disparaît et il se dégage de petites quantités d'acide chlorhydrique. On chauffe à reflux I5 mn. en agitant et on essore après refroidissement, le précipité brun formé (2 g.). Il est constitué par du disulfure qui, cristallisé dans le toluène, fond à 2I2-2I4°C. Le filtrat est concentré sous vide au tiers de son volume; il se sépare alors des goudrons noirs et quelques cristaux de disulfure.

Action du sel de sodium de l'acide thioacétique sur le dichloro 2-5 nitrobenzène en solution toluénique.

L'acide thioacétique se prépare selon SCHIFF (35) par action du pentasulfure de phosphore sur l'acide acétique glacial. PE : 92-97°C.

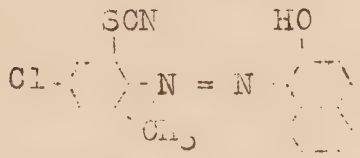
Dans un ballon de 500 cm3 muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à robinet, on prépare une suspension de sel de sodium de l'acide thioacétique dans le toluène, en ajoutant une solution d'alcoolate de sodium (0,I atome de sodium) à une solution de 0,0I mol. (7,6 g.) d'acide thioacétique dans I50 cm3

sel de sodium se sépare sous forme de gel. Pendant toute l'opération, on fait passer un courant d'azote pour éviter les réactions secondaires d'oxydation. On ajoute alors, à la suspension ainsi obtenue, une solution toluénique de dichloro-2-5 nitrobenzène, et on chauffe 2 heures à reflux. Après refroidissement, on essore le précipité crémeux (8,2 g.). Il est soluble dans l'eau et ne contient pas de chlore. Par action de l'acide sulfurique dilué, il libère de l'acide thicacétique. Ce produit n'est autre que le sel de sodium de l'acide thioacétique; il n'y a donc pas eu réaction. Le filtrat toluénique est évaporé sous vide : on retrouve la plus grande partie du dichloronitrobenzène engagé.

Action de l'acide thioacétique sur le chloro-2 nitro benzene, en solution pyridinique.

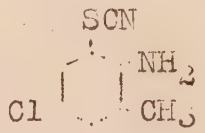
On chauffe à reflux pendant 3 heures, une solution de 0,05 mol. (8 g.) d'o-chloronitrobenzène avec 0,05 mol. (3,8 g.) d'acide thioacétique dans 30 cm3 de pyridine et on coule dans l'eau glacée. Il se sépare un précipité goudronneux dans lequel nous n'avons pu identifier que de faibles quantités d'o-chloronitrobenzene.

II Dérivés des o-amino arylthiocyanates.



Thiocyano-2 chloro-4 méthyl-6 benzène-azo- hydroxy-2' naphtalene.

a) Thiocyano-2 chloro-4 méthyl-6 aniline



(27)

Une solution de 0,25 mol. (3,5 g.) de chloro-4 méthyl-2 aniline et de I mol. (97 g.) de sulfocyanure de potassium dans 650 cm3 d'alcool méthylique absolu, est refroidie à 5°C. On y coule en agitant une solution froide de 0,54 mol. (43 g.) de brome sec dans 200 cm3 d'alcool méthylique absolu, en ayant soin de maintenir la température au-dessous de 10°C; l'addition dure environ I heure et on continue d'agiter à 10°C pendant 2 heures. On ajoute alors de la soude caustique 5N jusqu'à faible alcalinité au jaune-brillant. On chasse sous vide 500 cm3 d'alcool et on coule le résidu dans de l'eau glacée. Il se sépare un produit floconneux incolore que l'on essore et lave avec un peu d'eau glacée. Un échantillon cristallisé dans l'alcool 30% fond à 102°C.

Bibliographie page : 84

Il est avantageux d'effectuer cette réaction dans du méthanol absolu, des traces d'eau risquant de favoriser la cyclisation du produit en dérivé du benzothiazol, même à basse température. Nous avons laissé l'amine sous forme de pâte, dont nous avons déterminé la teneur.

b) Diazotation et copulation avec le β-naphtol.

Cette amine est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique 2N chaud; mais après avoir coulé sur glace, on constate que l'acide nitreux ne réagit plus que très difficilement. Il y a eu en effet cyclisation en amino-3 méthyl-4 chloro-6 benzothiazol.

Nous avons alors opéré de la façon suivante :

On broie une quantité de pâte, correspondant à 0,05 mol. d'amine, dans un mortier en présence de glace pilée avec 14 cm3 d'acide chlorhydrique concentré + 14 cm3 d'eau et on diazote à l'aide d'une solution de 3,5 g. de nitrite dans 20 cm3 d'eau. La diazotation est lente. Après filtration de quelques flocons, on coule dans une solution de 0,05 mol. (7,2 g.) de β-naphtol + 25 cm3 de soude caustique 2N et 12,5 cm3 de carbonate de sodium 2N dans 75 cm3 d'alcool 50%. Le colorant insoluble se sépare. Il est essoré, lavé avec un peu d'alcool 50% et séché.

Cristallisé dans le chlorobenzène, il se présente sous forme d'aiguilles grossières fondant à 210-270°. soit 12,08 %

Analyse : Subst. 3,328 mg, N_2 : 0,568 cm3 à 23° sous 750 mm
Subst. 23,87 mg; AgNO3 0,02 N : 3,65 cm3 soit 10.1 % Cl
Subst. 3,364 mg, $Na_2S_2O_3$ 0,02 N : 0,906 cm3 soit 0,[illegible] % S
Calculé pour $C_{18}H_{12}O_3N_3ClS$: 11,88 % N; 10,04 % Cl; 9,0[illegible]

c) Saponification du groupe -SCN.

A la suspension de 0,01 mol. (3,5 g) de colorant dans 100 cm3 d'alcool, on ajoute 10 cm3 d'une solution de sulfhydrate de sodium à 10 % et on chauffe pendant deux heures à reflux. Le colorant passe en solution avec une coloration violet-foncé. On filtre les traces d'insolubles et on acidifie: il se sépare un produit écarlate qui, après cristallisation dans le chlorobenzène, se présente en aiguilles rouges fondant à: 259°.

Analyse : (Carius) Trouvé : 10,6 % Cl; 9,9 % S
Calculé pour [illegible] 10,94 % Cl; 9,76 % S

Essai de chromage.-

On chauffe à reflux pendant 5 heures 0,5 g. du colorant ci-dessus avec 0,3 g. de chlorure de chrome et 1 g. d'acétate de [illegible] 50 cm3 d'alcool. Le composé obtenu ne contient pas de chrome; il n'est autre que le produit de départ.

Bibliographie page 84

Après filtration, on ajoute à la solution résultant de la saponification de I g. de colorant (à l'aide de 15 cm3 d'une solution de sulfhydrate de sodium à IO %), une solution de 0,5 g. de chlorure de chrome dans IO cm3 d'alcool et I g. d'acétate de sodium. On maintient 5heures à reflux. La solution violette vire lentement au rouge; on essore le produit rouge qui s'est séparé PF 259°. Il est identique au disulfure obtenu par saponification.

CHAPITRE V :

Colorants azoïques dérivés des o-o'-diaminodiphényldisulfures.

I - Diamino-2-2' diphényldisulfure

a) Préparation.

La solution alcaline obtenue par réduction du dinitrodiphényldisulfure par le sulfure de sodium en milieu aqueux (Chapitre I, page 48) est oxydée par passage d'un courant d'air. Il se sépare un précipité jaune qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 93° (38).

b) Diazotation et copulation avec le β-naphtol.

Dans un ballon de 500 cm3 à 3 tubulures, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à robinet, on introduit une solution refroidie à I5° de 0,0I5 mol. (3,75 g.) de diamino-2-2' diphényldisulfure dans 200 cm3 d'acide acétique glacial. On y laisse ensuite couler en une heure en abaissant progressivement la température à 5-6° une solution de 0,03 mol. (2,I g.) de nitrite de sodium dans 75 cm3 d'acide sulfurique concentré. Dès l'addition des premières gouttes, il se forme un précipité blanc qui disparaît rapidement. La solution du bis-diazoïque est limpide, légèrement colorée en jaune-brun. On maintient l'agitation encore deux heures et on coule une solution de 0,03I mol. (4,5 g.) de β-naphtol dans 30 cm3 d'acide acétique. Le liquide reste limpide mais se colore lentement en rouge-brun. Nous avons laissé agiter 4 H. à IO-I5°: le colorant ne précipite pas. On coule alors goutte à goutte dans 5 litres d'eau + glace; on maintient la température à 0° par addition de glace. Le colorant qui précipite est essoré et lavé avec beaucoup d'eau. Rendement: 6,8 g. Cristallisé dans l'acide acétique glacial, il se présente à l'état pulvérulent PF: 2I5° (29).

Bibliographie page 84

c) Réduction de la liaison -S-S-.

Nous avons d'abord essayé de réduire le colorant (0,005 mol. = 2,3 g) en suspension dans 25 cm3 d'alcool avec du sulfhydrate de sodium (3 cm3 d'une solution à IO %) à l'ébullition: le produit se dissout avec une coloration violet-foncé. Après 30 minutes on acidifie et on essore le précipité rouge qui s'est formé, mais il devient rapidement pâteux et se transforme en un goudron brun-violacé.

Nous avons alors combiné la réduction et le cuivrage en opérant de la façon suivante :

On traite 2,3 g. de colorant en suspension dans 25 cm3 d'alcool bouillant par I g. de glucose et 5 cm3 de soude caustique 5N pendant 30 minutes à reflux. On ajoute 0,OI mol. (2,5 g.) de sulfate de cuivre dans IO cm3 d'eau. Il se forme aussitôt un précipité brun-violacé. On maintient l'ébullition pendant 2 heures, laisse refroidir et essore le précipité. On le dissout ensuite dans I5 cm3 de pyridine , filtre les traces d'insolubles et reprécipite le composé de cuivre sous forme d'une poudre violette par addition d'eau.

Analyse :

Trouvé : 8,3 % S; I4,7 % Cu
Calculé pour $C_{I6}H_{IO}ON_2SCu$: 9,38 % S; I8,6 % Cu.

II - Diamino-2-2' diméthyl -3-3' dichloro-5-5' diphényldisulfure

a) Préparation.

La base s'obtient en oxydant par un courant d'air l'amino-2 méthyl-3 chloro-5 thiophénol préparé selon le D.R.P. 364822 (30) (voir chapitre II, page 66). Cristallisé dans l'alcool, le produit se présente en microcristaux jaunes PF I26°

Analyse :
trouvé : 8,04%N; 20,6%Cl; I8,3%S.
calculé pour $C_{I4}H_{I4}N_2Cl_2S_2$: 8,IO%N; 20,57%Cl; I8,55%S.

b) Diazotation et copulation avec le β-naphtol.

La diazotation se fait comme dans le cas du diamino-2-2' diphényldisulfure par l'acide nitrosylsulfurique en présence d'acide acétique.
On dissout 0,OI mol. (3,5 g.) de base dans I75 cm3 d'acide acétique glacial et on diazote avec une solution d'acide nitrosylsulfurique (I,4 g. de nitrite de sodium dans 50 cm3 d'acide sulfurique concentré). On ajoute une solution de 0,02 mol. (3,9 g.) de β-naphtol dans 50 cm3 d'acide acétique glacial

Bibliographie page 84

et on coule sur glace. On cristallise le précipité floconneux rouge-brun qui se sépare dans le chlorobenzène : le colorant se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses brun-rouge fondant à 259°C. Ce produit est identique à celui obtenu chapitre IV page 80. PF du mélange : 259°C.

Essai de chromage.

On dissout 0,005 mol. (3,3 g.) de ce colorant dans 30 cm3 de solution de sulfure de sodium à 10% et 30 cm3 d'alcool et on chauffe à reflux avec 1,4 g. de chlorure de chrome dans 25 cm3 d'alcool. Après 5 heures on laisse refroidir, filtre le précipité rouge-brun formé; après cristallisation dans le chlorobenzène il fond à 259°C; il est identique au disulfure de départ.

Essai de "métallisation" sur fibre.

On prépare le bain de teinture de la façon suivante :
On dissout 0,5 g. de colorant dans 5 cm3 de solution de sulfure de sodium à 10% à 60°, ajoute quelques gouttes d'une solution de sulforicinate de soude et amène au volume de 200 cm3 avec de l'eau chaude. On chauffe à 95° "entre" une échevette de 10 g. de coton et teint à cette température pendant 45 minutes. On laisse refroidir le bain de teinture jusqu'à 80°, sort le coton, rince rapidement et divise l'échevette en 5 parties dont l'une est laissée à l'air pour la réoxydation. On plonge les 4 autres immédiatement dans des bains contenant chacun 0,1 g. d'acétate de respectivement chrome, cuivre, nickel, cobalt dans 50 cm3 d'eau et 0,1 g. d'acide acétique à 75°C. La nuance des teintures vire rapidement à l'écarlate; on laisse la fibre pendant 20 minutes dans ces bains après quoi on rince et sèche à l'air.
Les nuances des 4 échevettes sont identiques entre elles et identiques à celles du témoin n'ayant pas suivi de traitement.

Bibliographie page 84

BIBLIOGRAPHIE

I. FOURNEAU. Synthèses organiques I935.
2. BLANKSMA. Rec. Trav. Chim. P-B. I90I - 20 - I3I.
3. H. HAUSER. Thèse Zurich. I928.
4. HODGSON et DODGSON. J. Chem. Soc. London I948 - 870.
5. JACOBSON. Ann. I893 - 277 - 389
6. WILLSTATTER et SCHUDEL. Ber. I9I8 - 5I - 784.
7. HOLLEMANN. Rec. Trav. Chim. P-B. I920 - 39 - 457.
8. BLANKSMA. Rec. Trav. Chim. P-B. I908 - 27 - 46.
9. HOLLEMANN et van HAEFTEN. Rec. Trav. Chim. P-B. I92I - 40 - [illegible]
I0. ARNDT. Ber. I92I - 54 - 2236.
II. MÄRCKER. Ann. I865 - I36 - 75.
I2. BLANKSMA. Rec. Trav. Chim. P-B. I90I - 20 - I37.
I3. SIEGLITZ et KOCH. Ber. I925 - 58 - 78.
I4. HANTZSCH et JOCHUM. Ber. I90I - 34 - 3557.
I5. C. de MILT et Van ZANDT. J. Am. Chem. Soc. I936 - 58 - 2044.
I6. HOLLEMANN. Rec. Trav. Chim. P-B. I920 - 39 - 447.
I7. BLANKSMA. Rec. Trav. Chim. P-B. I902 - 2I - 4I9.
I7. FIERZ-DAVID. Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 7e Ed
I8. BOURGEOIS. Rec. Trav. Chim. P-B. I899 - I8 - 44I.
I9. LEUCKART. J.prakt. Chemie (2) I890 - 4I - 220.
20. TABOURY. Bull. Soc. Chim. I904 - 3I - II88.
2I. STAUDINGER, GOLDSTEIN et SCHLENKER. Helv. Chim. Acta. I92I - 4 - 355.
22. K. H. MEYER. Ber. I9I4 - 47 - I74I.
23. KORCZINSKY. C.R. I900 - I7I - I82.
24. FORSTER et REID. J. Am. Chem. Soc. I926 - 46 - I936.
25. SCHIFF. Ber. I895 - 28 - I204.
26. WHISTON. J. Soc. Chem. Ind. I924 - 43 - 370 T.
27. IG DRP 49I225 Frdl. I6 - 436.
28. MÖHLAU et coll. Ber. I9I2 - 45 - I35.
29. HEYNEMANN Thèse Zürich I943.
30. IG. D.R.P. 364822 Frdl. I4 - 920.

R E S U M E

Ayant en vue la préparation des sels métalliques complexes de composés o-mercapto o'-hydroxyazoïques par analogie avec les sels métalliques complexes des dérivés o-o'-dihydroxyazoïques, nous avons tout d'abord rappelé les modes de préparation et la constitution de ces derniers.

La seconde partie de notre exposé est consacrée à l'étude des moyens mis en oeuvre pour la préparation des o-mercapto o'-hydroxyazoïques.

a) Nous avons confirmé que les diazosulfures résultant de la diazotation des o-aminothiophénols sont dénués de pouvoir copulant, contrairement à certaines hypothèses émises à ce sujet.

b) L'étude du comportement des éthers alcoylés et aralcoylés des o-aminothiophénols au cours de la réaction de diazotation et de copulation permet de tirer les conclusions suivantes :
- Les éthers alcoylés donnent naissance à des colorants azoïques; la réaction de "métallisation" de ces derniers n'est pas accompagnée d'une scission de la liaison S-alcoyle. La présence de substituants à caractère électronégatif en position para du radical S-alcoyle ne semble pas affaiblir cette liaison. Les sels des métaux trivalents ne réagissent pas avec les o-alcoylmercapto o'-hydroxyazoïques; les métaux bivalents donnent des complexes de constitution semblable à ceux qu'ils forment avec les mono-o-hydroxyazoïques.
Les solidités des teintures obtenues avec les combinaisons : naphtazols- o-aminothiophénoléthers sont nettement inférieures à celles obtenues dans le cas des "Bases solides" de constitution analogue.
- Les éthers aralcoylés des o-aminothiophénols sont hydrolysés au cours de la diazotation et on isole les diazosulfures correspondants.

c) Le β-thionaphtol ne copule pas avec les diazoïques, mais donne naissance à des diazothioéthers dont la stabilité dépend du diazoïque engagé.
Les éthers méthyliques et benzyliques de l'α-thionaphtol et du β-thionaphtol copulent avec les diazoïques forts comme le diazo de la dinitro-2,4 aniline. La réaction de copulation n'est pas accompagnée d'une saponification du thioéther.

d) Il semble que le groupe sulfhydryle des o-nitrothiophénols ne soit pas en mesure de réagir avec les agents d'acylation. Nous n'avons pas pu obtenir de dérivé acétylé du nitro-2 thiophénol ou du chloro-4- nitro-2 thiophénol.

e) Nous avons préparé des o-mercapto o'-hydroxyazoïques, soit par saponification du groupe -SCN d'un o-thiocyano o'-hydroxyazoïque, soit par réduction des disulfures correspondants (ces derniers résultant de la copulation de deux molécules de naphtol avec les bis-diazoïques des o-o'diaminodiphényldisulfures). Les o-mercapto o'-hydroxyazoïques ne sont stables qu'en milieu réducteur et n'ont pu être isolés : ils sont immédiatement réoxydés en disulfures. Ni sur fibre, ni en solution, nous n'avons pu les faire réagir avec des sels métalliques.

COMPOSES NOUVEAUX DECRITS DANS LE PRESENT TRAVAIL.

I - Tétrachloro-4-4'-6-6' diamino-2-2'diphénylsulfure PF I45,5 - I47,5.
Dérivé acétylé PF 289-290°
Dérivé benzoylé PF I98-20I°

2 - Nitro-2 chloro-4 phényléthylsulfure PF 99-99,5°

3 - Amino-2 chloro-4 phényléthylsulfure PE_{20} I64-I65°
Dérivé acétylé PF 69°
Dérivé benzoylé PF 76-77°
Colorant obtenu avec Sel G et avec β-naphtol. PF I47°

4 - Nitro-2 bromo-4 phényléthylsulfure PF II8-II8,5°

5 - Amino-2 bromo-4 phényléthylsulfure PE_{15} I69,5-I70°
Dérivé benzoylé PF 82,5-83,5°
Colorant obtenu avec β-naphtol PF I6I-I62° (complexe de cuivre PF I99,5°)

6 - Nitro-2 aminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure PF 225°

7 - Amino-2 aminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure PF I26-I27°
Dérivé acétylé PF I59,5-I60,5°
Dérivé benzoylé PF I89,5-I90,5°
Colorant obtenu avec β-naphtol PF 2I6-2I6,5 (complexe de cuivre PF 260°

8 - Nitro-2 diéthylaminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure PF [illegible] I[illegible]

9 - Amino-2 diéthylaminosulfonyl-4 phénylméthylsulfure PF II[illegible]
Dérivé acétylé PF II8-II8,5° II2,[illegible]
Colorant obtenu avec Sel G et β-naphtol PF I75-I[illegible]°
(complexe de cuivre PF 2I2°)

I0 - Nitro-2 sulfo-4 phénylméthylsulfure

II - Amino-2 sulfo-4 phénylméthylsulfure
Colorant obtenu avec la résorcine (complexe de cuivre

I2 - Colorant obtenu avec le diazo de l'acide amino-2 méthyl-3 chloro-5 phénylthioglycolique copulé sur β-naphtol PF 2I7° (complexe de cuivre PF 268°)

I3 - Diamino-3-3' dichloro-4-4' dinitro-6-6' diphényldisulfure PF 24I° (décomp.)
Nitro-2 chloro-4 amino-5 phényléthylsulfure
PF I57,5-I58°
Dérivé benzoylé PF I49-I49,5°

I4 - Benzoylamino-3 chloro-4 amino-2 phényléthylsulfure (chlorhydrate) PF 325-326°

I5 - Nitro-2 chloro-4 phénylbenzylsulfure PF I53-I52,5°

I6 - Amino-2 chloro-4 phénylbenzylsulfure PF 53-54°
Dérivé acétylé PF 88°

I7 - Nitro-2 bromo-4 phénylbenzylsulfure PF I5I-I5I,5°

I8 - Amino-2 bromo-4 phénylbenzylsulfure PF 55-55,5°
Dérivé benzoylé PF 68-69°

I9 - Nitro-2 chloro-6 phénylbenzylsulfure PF 62°

20 - Amino-2 chloro-6 phénylbenzylsulfure PE_{I5} 225°
Dérivé acétylé PF I0I-I02°
Chloro-6 benzothio-I diazol-2-3 PF 80,5°

2I - Nitro-2 dichloro-4-5 phénylbenzylsulfure PF I0I-I0I,5°

22 - Amino-2 dichloro-4-5 phénylbenzylsulfure PF 72°
Dichloro-5-6 benzothio-I diazol-2-3 PF I23°

23 - Dinitro-2-4 phénylnaphtyl-2 sulfure PF I48,5°

24 - β-Naphtylbenzylsulfure PF 92,5-93°

25 - Dinitro-2-4 benzène - azo - méthylmercapto -4' naphtalène PF 209,5-2I0°

26 - Dinitro-2-4 benzène - azo - benzylmercapto-4' naphtalène PF I88°

27 - Dinitro-2-4 benzène - azo - méthylmercapto-2' naphtalène PF 228-228,5°

28 - Dinitro-2-4 benzène -azo - benzylmercapto-2' naphtalène PF I75-I76°

29 - Colorant obtenu avec le diazo de l'amino-2 méthyl-3 chloro-5 thiocyanate copulé sur β-naphtol : PF 2I0-2I0,5°

30 - Diamino -2-2' diméthyl-3-3' dichloro-5-5' diphényldisulfure PF I26°

3I - Colorant obtenu en copulant 2 mol. de β-naphtol avec le bis-diazoïque de l'amine précédente PF 259°.

TABLE DES MATIERES

Introduction page 4

Première partie
I - Préparation des sels métalliques complexes des o-o'-dihydroxyazoïques . . . . . page 7
II- Constitution . . . . . page II
Bibliographie . . . . . page 23

Deuxième partie . . . . . page 25
Chapitre premier: Diazotation des o-aminothiophénols.
Propriétés des diazosulfures page 27
Chapitre deuxième: Diazotation des alcoyl- et des aralcoylthioéthers.
Colorants dérivés . . . . . page 30
a) Ethers alcoylés . . . . . page 3I
b) Emploi comme bases solides page 34
c) Ethers aralcoylés . . . . page 35
Chapitre troisième: Etude de la copulation des thiophénols et des thiophénoléthers . . . . . page 37
Chapitre quatrième:
I- Dérivés acylés des o-aminothiophénols . . . . . page 39
II- o-aminoarylthiocyanates page 4I
Chapitre cinquième: Colorants disazoïques dérivés des o-o'-diaminodiphényldisulfures . . . . . page 43
Bibliographie . . . . . page 46

Troisième partie: Partie expérimentale
Chapitre premier . . . . . page [illegible]
Chapitre deuxième . . . . . page [illegible]
Chapitre troisième . . . . . page 73
Chapitre quatrième . . . . . page 77
Chapitre cinquième . . . . . page 8I
Bibliographie . . . . . page 84

Conclusion . . . . . page 85

Liste des produits nouveaux . . . . . page 87

Table des matières . . . . . page 89

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'ELECTROPHORESE

Vu :

Les Membres du Jury;

MM.	M. PRETTRE	Président
	R. PARIS)	Examinateurs
	J. COLONGE)	

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer,

LYON, le 16 Juin 1949.

Le Recteur,
A. ALLIX